

UNTERSUCHUNGEN ZUR SPEICHERUNG ELEKTRISCHER ENERGIE MIT EINEM BLEIBASIERTEN HYBRIDEN REDOX-FLUSS-SYSTEM

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

vorgelegt von
Michael Lanfranconi
aus Bülach, Schweiz

Genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau der
Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung
19. Oktober 2018

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung

Danksagung

Zusammenfassung

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen Elektrochemie	3
2.1	Energie	3
2.2	Elektrochemische Energiespeicher	4
2.3	Überspannung	7
2.4	Faraday'sche Gesetze	8
2.5	Effizienz	9
2.6	Additive	10
3	Messtechnik	13
3.1	Halbzelle	13
3.2	Hull-Zelle	14
3.3	Kennlinien	15
3.4	Darstellung der Zyklen	16
3.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	17
3.6	Zyklische Voltammetrie	20
3.7	Rotierende Scheibenelektrode	21
3.7.1	Analyse nach Levich	22
3.7.2	Analyse nach Koutecký-Levich	23
4	Redox-Flow-Systeme	25
4.1	Redox-Flow-Batterien allgemein	25
4.2	Geschichte der Redox-Flow-Batterie	28
4.3	Vor- und Nachteile von Redox-Flow-Batterien	28

4.4	Arten von Redox-Flow-Batterien	29
4.4.1	Eisen-Chrom-System	29
4.4.2	Vanadium-Redox-Batterie	29
4.4.3	Zink-Brom-RFB-System	30
4.4.4	Blei-Flow-Technologie	31
5	Blei-Sekundärbatterien	33
5.1	Blei-Säure-Batterien	33
5.2	Soluble-Lead-Flow-Battery	35
6	Experimenteller Teil	39
6.1	Testgeräte	39
6.1.1	Batterietester	39
6.1.2	Potentiostaten	39
6.1.3	Testzelle	40
6.2	Elektrolyt	42
6.3	Elektrodenwahl	42
6.4	Adhäsion	44
6.5	Additive	45
6.6	RDE-Messungen	47
6.7	Zyklische Voltammetrie	48
6.8	Vollzellen-Experimente	48
6.8.1	Zyklusversuche	51
6.8.2	Transienten	51
6.9	Langzeit-Vollzellenexperimente	52
6.9.1	Erhöhte Zyklenstabilität	53
6.9.2	Hochskalieren der Zellfläche	54
6.10	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	55
7	Ergebnisse und Diskussion	57
7.1	Zyklenanalyse	57
7.1.1	α -Region	57
7.1.2	Steigung und Plateau	59
7.1.3	Zellversagen	59
7.1.4	Vergleich einzelner Zyklen	60
7.1.5	Erläuterung der α -Region	60
7.2	Ursache des Zellversagens	62
7.2.1	Dendriten	62

7.2.2	Kriechen	62
7.3	<i>Post-mortem</i> -Analyse	63
7.3.1	Elektroden	64
7.3.2	Elektrolyt	66
7.4	Elektrochemische Oberflächenbehandlung	67
7.4.1	Transiente Signale	68
7.4.2	Effizienzen	77
7.4.3	Zyklusmuster	79
7.5	Additive	79
7.6	Adhäsion	82
7.6.1	Effizienzen	82
7.6.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	85
7.7	Elektroden	87
7.8	Zyklische Voltammetrie	87
7.8.1	Negative Elektrode	87
7.8.2	Positive Elektrode	90
7.9	Rotierende Scheibenelektrode	92
7.10	Erhöhte Zyklusstabilität	94
7.11	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	97
7.12	Skalierte Zelle	99
8	Fazit	101
	Abkürzungsverzeichnis	103
	Literaturverzeichnis	105
	Abbildungsverzeichnis	111
	Tabellenverzeichnis	117

Eidesstattliche Erklärung

Lanfranconi, Michael

Name, Vorname

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem Titel „Untersuchung zur Speicherung elektrischer Energie mit einem Bleibasierten Redox-Fluss-System“ selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Dortmund, 11. Juni 2018,

Ort, Datum, Unterschrift

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass dies mein erster Promotionsversuch ist.

Dortmund, 11. Juni 2018 ,

Ort, Datum, Unterschrift

Danksagung

Mein Dank gebührt vor allem meiner Frau Laura und meinen beiden Töchtern Élodie und Louisa. Sie geben mir Kraft und unterstützen mich in allen Lebenslagen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Lilienhof dafür, dass er mich nicht nur motiviert hat diese Dissertation fertigzustellen, sondern mir zudem eine Anstellung vermittelt und damit den Grundstein für meinen weiteren akademischen Werdegang gelegt hat. Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres gebührt mein Dank für die bereitwillige Unterstützung als Doktorvater und damit das Ermöglichen meiner Promotion.

Dr. Gilles Y. Champagne gebührt mein Dank für die Anregung, mich mit dem spannenden Thema dieser Arbeit auseinanderzusetzen.

Ich bedanke mich im Speziellen bei Lina Elbers für ihre Zeit und endlose Geduld mir mit ihrem Fachwissen über L^AT_EX und Mathematik zu helfen und damit das Fertigstellen inklusive Korrektur der Arbeit in dieser Form zu ermöglichen, sowie bei Ramón Förster für die kompetente Hilfe bei Konstruktions- und Simulationsaufgaben. Außerdem gebührt mein Dank den anderen Mitarbeitern im Mikrotechnik Labor an der Westfälischen Hochschule in Gelsenkirchen Gregor Strangemann und Tim Krome für die stets gute Unterhaltung während der Arbeit und zu Tisch, sowie für die wiederkehrenden Gebäcke und sonstigen Leckereien.

Zusammenfassung

Elektrochemische Energiespeicher weisen ein großes Potential für die Speicherung von elektrischer Energie auf. Um ein wirtschaftliches System mit geringen Gefährdungspotential bei hoher Verfügbarkeit aufzubauen, fehlt jedoch bis dato die passende Technologie. Die Blei-Flow-Batterie auf Basis einer löslichen Blei-Spezies (SLFB engl. *Soluble Lead Flow Battery*) stellt einen interessanten Kandidaten dar, da die verwendeten Komponenten und Chemikalien günstig erhältlich und weitreichend verfügbar sind.

In dieser Arbeit wurde eine SLFB-Prototypenzelle entwickelt, die es ermöglicht, eine SLFB Zelle im Lade- und Entladebetrieb über eine Spanne von 7060 Zyklen zu betreiben.

Dies wurde erreicht, indem die Elektrodenoberfläche durch eine elektrochemische Oberflächenmodifikation so gestaltet wurde, dass ein gleichmäßiges und stabiles Schichtwachstum erzielt werden kann. Zudem wurden die verwendeten Elektroden auf einen bestimmten Bereich eingegrenzt und somit perpendikulare Flächen gegenüber der Elektrode, welche bei SLFB Zellen zu Kurzschlüssen führen können, auf ein Minimum beschränkt. Dadurch konnte ein stabiler Zyklenbetrieb über einen Zeitraum von 309 Tagen aufrecht erhalten werden. Über den gesamten Zyklenzeitraum konnte eine sehr hohe gesamte coulomb'sche Effizienz von ca. 98 % erreicht werden. Nach dieser Betriebsdauer musste die Zelle gestoppt werden, da sich zwischen den aktiven Massen ein Kurzschluss gebildet hatte. Des Weiteren wurde eine Zelle mit einer fünffach größeren aktiven Oberfläche entwickelt und aufgebaut, welche erfolgreich über eine Spanne von 1213 Zyklen betrieben wurde. Damit konnte gezeigt werden, dass eine Skalierung der Technologie durchaus möglich ist.

Die SLFB-Technologie bietet ein hohes Potential, bis heute eingesetzte Blei-Säure Batteriesysteme zu ersetzen. Dazu wurden Methoden erarbeitet, um mit einer solchen Zelle durch geringfügige Modifikationen Zyklenzahlen von über 7000 Zyklen zu erreichen. Dabei können SLFB-Zellen durch einfach durchzuführende Regenerationsvorgänge jederzeit wieder weitestgehend in den Ausgangszustand versetzt werden.

Abstract

Electrochemical energy storage devices show great potential for storage of electric power. So far, there has been no technology established for a safe, economic system with high availability for this application. The SLFB (soluble lead flow battery) technology is one potential candidate as all components and chemicals required are abundantly available at low costs.

This thesis focuses on design and manufacturing of a SLFB cell which made it possible to cycle for an extended period of 7060 charge and discharge series.

This was achieved by development and implementation of an electrochemical surface modification, which leads to a homogeneous and stable formation of the deposited layers. Additionally, a method is described to modify the electrodes in such a manner to minimise faces perpendicular to the electrode surface. This turns out to be crucial for SLFB cycling performance without shorting of the cell at an early stage. These measures lead to a very stable cycle performance for more than 309 days, without showing any degradation in performance. Very high overall coulombic efficiencies of approximately 98 % were obtained over the whole cycling period. At this point, cycling then was terminated by formation of an internal short. Furthermore a cell with an increased electrochemically active surface area of a factor of five was developed and tested over a period of 1213 cycles. Thus it has been shown that scaling up of this technology is feasible.

It has been shown that the SLFB technology has a very high potential to replace established lead-acid systems. With some minor modifications, SLFB cells are able to reach cycle numbers beyond 7000, where it has been shown that through very easy procedures, cells are capable of being regenerated to a great extent.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es, außer durch Kondensatoren, keine Möglichkeit elektrische Energie unmittelbar zu speichern. Um dies zu bewerkstelligen, muss der elektrische Strom erst in eine andere Form umgewandelt werden. Diese Umwandlung ist oft mit Verlusten verbunden und auch die Erhaltung ist nicht unkritisch sowie oft mit Risiken verbunden. Es gibt prinzipiell drei etablierte Formen der Speicherung von Energie:

- Mechanische Energie
Pumpspeicherkraftwerke, Druckluftspeicher, Schwungrad
- Thermische Energie
Wärmespeicher, Latentwärmespeicher, Thermochemische Wärmespeicher
- Chemische Energie
Wasserstoff, organische Verbindungen (power-to-value), Batterien (sekundär)

Durchaus interessant sind dabei die chemischen Energiespeicher, hauptsächlich, da diese eine verhältnismäßig hohe Energiedichte bei niedrigen Kosten versprechen. Vor allem die Energiespeicherung in Form von Sekundärbatterien ist vielversprechend, da die Wirkungsgrade solcher Systeme in der Regel höher sind als die von Elektrolyse oder Power-To-Value Anlagen. Zudem haben Batterien den Vorteil einer sehr schnellen Ansprechzeit auch nach längerer Standzeit.¹ Klassische sekundäre Batteriesysteme wie Nickel-Metallhydrid, Bleisäure oder Lithium-Ionen ermöglichen die Speicherung von elektrischer Energie auf eine einfache und effiziente Art und Weise, jedoch war die Entwicklung dieser Batteriesysteme bis vor kurzem stark auf Elektromobilität und transportable Systeme oder Notstromaggregate beschränkt. Während diese Systeme vor allem auf hohe Leistungen und Energiedichten ausgelegt sind, werden an Speicher zur Netzstabilisierung ganz andere Anforderungen gestellt:²

- Hohe Anzahlen von Lade-/Entladezyklen
- Lange kalendarische Laufzeiten

- Hohe Gesamteffizienz
- Die Fähigkeit, sehr schnell zwischen Lade-/Entladebetrieb umzuschalten
- Niedrige Investitionskosten

Diese Charakteristiken werden von Flow-Batterien erfüllt. Ein spezieller Typ einer solchen Flow-Batterie ist die Blei-Flow Batterie (SLFB *engl.* Soluble Lead Flow Battery), welche bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht wurde.³⁻¹⁴ Dabei wurde das System charakterisiert und es wurde eine Zyklenfestigkeit von 3000 Zyklen demonstriert.¹⁴ In dieser Arbeit wird nun an diese Resultate angeknüpft mit dem Ziel, einen Demonstrator zu entwickeln, welcher eine höhere Zyklenfestigkeit bei einer möglichst hohen Stromdichte aufweist. Dafür wurden verschiedene Ansätze aus der galvanischen Schichtabscheidung verfolgt und auf die Entwicklung von Hybrid-Flow-Zellen übertragen und erweitert.

2 Grundlagen Elektrochemie

Die Elektrochemie als Teilgebiet der physikalischen Chemie befasst sich mit chemischen Reaktionen, die an Elektroden ablaufen, also mit dem Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen. Neben den großtechnischen Prozessen Elektrolyse und Elektrosynthese basiert auch jegliche Art von Batterie auf der Grundlage von elektrochemischen Vorgängen. In einer Batterie wird Energie in Form von chemischen Verbindungen gespeichert.

2.1 Energie

Energie wird nach SI in der Einheit Joule angegeben. Die Definition von Joule ist wie folgt:

$$1J = 1N \cdot m = 1 \frac{kg \cdot m^2}{s^2} \quad (2.1)$$

Energie kann in chemischer Form gespeichert sein und liegt dann als freie Enthalpie vor. Die freie Enthalpie ΔG_R einer chemischen Reaktion berechnet sich nach folgender Gleichung über die Differenz der Enthalpien der Produkte gegenüber den Ausgangsstoffen:

$$\Delta G_R = G_{Produkte} - G_{Edukte} \quad (2.2)$$

Ist die freie Enthalpie negativ, bedeutet das, die Reaktion läuft spontan ab und dabei wird Energie frei. Somit ist das System in der Lage, entsprechend dieser Energiedifferenz Arbeit zu leisten. Viele alltägliche chemische Reaktionen wie Stoffwechsel- oder Verbrennungsreaktionen sind Reaktionen, bei denen zwischen den Reaktionspartnern unter anderem ein Austausch von Elektronen stattfindet. Dabei ändern sich die Oxidationszahlen der jeweiligen Partner entsprechend der Elektronenaufnahme oder -abgabe. Die beiden Teilvorgängen Reduktion und Oxidation laufen beide zur gleichen Zeit ab und veranlassen den Elektronentransfer. Während bei der Oxidationsreaktion Elektronen abgegeben werden, werden bei der Reduktionsreaktion Elektronen aufgenommen. Daher heißen diese Reaktionen Redoxreaktionen.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Teilreaktionen von Redoxreaktionen.

Oxidation	Elektronenabgabe	Reduktionsmittel \longrightarrow Produkt + e^-	Oxidationszahl erhöht sich
Reduktion	Elektronenaufnahme	Oxidationsmittel + e^- \longrightarrow Produkt	Oxidationszahl verringert sich

Dies ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Unter gewissen Umständen kann dieser Elektronenfluss zwischen den Partnern kontrolliert herbeigeführt, oder in Form von elektrischem Strom als Arbeit genutzt werden. In einer elektrochemischen Zelle kann entweder eine Reaktion durch Anlegen einer elektrischen Spannung erzwungen und kontrolliert werden (Elektrolyse) oder das Ablaufen der Reaktion setzt Energie in Form von elektrischem Strom frei, welcher über ein geeignetes System kontrolliert entnommen werden kann.

2.2 Elektrochemische Energiespeicher

Das System zur chemischen Speicherung von elektrischer Energie wurde von Luigi Galvani entdeckt und ist heute als galvanische Zelle bekannt, nach deren Grundprinzip elektrochemische Energiespeicher funktionieren. Eine galvanische Zelle trennt dabei die beiden Teilreaktionen Oxidation und Reduktion räumlich voneinander und diese laufen jeweils in einer eigenen Halbzelle ab. Durch das Einbringen geeigneter elektrischer Kontakte (Elektroden) in jede der beiden Halbzellen sowie durch eine Verbindung der beiden Halbzellen durch einen Ionenleiter, liegt zwischen den Elektroden ein Potential an. Werden die Elektroden miteinander verbunden, fließen die Elektronen über den äußeren Stromkreis, während die Ionen als ausgleichende Ladungsträger über den Ionenleiter wandern. Das Potential jeder Reaktion ist dabei charakteristisch und abhängig von der Art der vorhandenen Elemente, deren Ladungszustand, der Konzentration, sowie der Temperatur. Durch die Nernst-Gleichung (2.3) kann das Potential für die jeweiligen Reaktionspartner unter den entsprechenden Bedingungen berechnet werden. Die Werte für E^0 entsprechen den Potentialen die gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode (engl. *Normal Hydrogen Electrode* - NHE) unter Standardbedingungen gemessen werden. Diese entsprechen einem Druck von 1 atm, einer Temperatur von 298,15 K und einer Aktivität von 1. Diese Werte für alle gängigen Redoxpaare sind allgemein bekannt und können einem Tabellenwerk der elektrochemischen Spannungsreihe entnommen werden.¹⁵

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.3)$$

Um das Potential einer kompletten Zelle mit verschiedenen Elementen in den jeweiligen Halbzellen zu bestimmen, berechnet man die Differenz zwischen den Potentialen der beiden Teilreaktionen. Daraus ergibt sich die theoretische Spannung dieser Elemente in einer galvanischen Zelle. Als Beispiel dient hier das oft verwendete Daniell-Element. Das Daniell-Element besteht aus einer Kupferelektrode in einer Kupfersulfatlösung sowie einer Zink-Elektrode in einer Zinksulfatlösung. Dabei sind die beiden Halbzellen durch eine poröse Trennwand oder Membran getrennt, die den Ionenaustausch zwischen den Halbzellen erlaubt. Die Metalle in den jeweiligen Zellen werden direkt als Elektroden verwendet (vergleiche Abbildung 2.1)

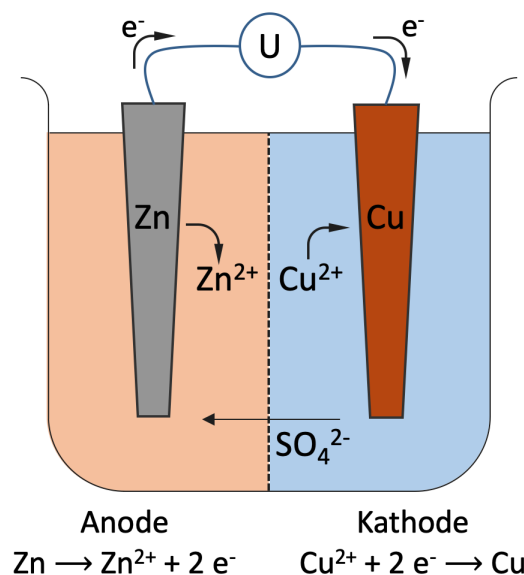


Abbildung 2.1: Daniell-Element mit Zink-Stab als Anode, Kupfer-Stab als Kathode und schwefelsaurem Elektrolyten.

Tabelle 2.2: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe.

oxidierte Form	reduzierte Form	Normalpotential
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Zn	$E^0 = -0,76 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	Cu	$E^0 = +0,34 \text{ V}$

Da Zink ein kleineres Standardpotential als Kupfer besitzt, hat es ein höheres Bestreben in Lösung zu gehen. Kupfer wird somit als „edler“ bezeichnet. Zink wird unter Elektronenabgabe (Oxidation) zur Anode, Kupfer fungiert unter Elektronenaufnahme (Reduktion) als Kathode.



Aus den beiden Standardpotentialen errechnet sich nach Formel 2.5 das Zellpotential unter Standardbedingungen:

$$\Delta E = E_{Kathode}^0 - E_{Anode}^0 \quad (2.5)$$

Für die beiden Elemente Kupfer und Zink kann das Normalpotential aus der elektrochemischen Spannungsreihe (Tabelle 2.2) entnommen, und in die Gleichung 2.5 eingesetzt werden:

$$\Delta E^0 = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ V} \quad (2.6)$$

Die positive Potentialdifferenz signalisiert dass die Reaktion in diese Richtung spontan abläuft und dabei Arbeit verrichten kann. Der Wert von 1,1 V entspricht dem Spannungswert, der an einem Daniell-Element unter Standardbedingungen als Klemmspannung ohne Last gemessen werden kann.

Es gibt verschiedene Arten galvanischer Zellen, welche sich vor allem durch die verwendeten Redoxpaare unterscheiden, aber auch zum Teil erhebliche Unterschiede im Zelldesign aufweisen um den speziellen Eigenschaften der jeweils verwendeten Redoxpaare zu entsprechen. Man unterscheidet vor allem zwischen primären und sekundären Zellen.

Primärzellen In Primärzellen liegen Elemente an den Elektroden vor, welche ein spontanes Bestreben zeigen, in einen anderen Ladungszustand überzugehen. Diese chemische Energie kann durch Schließen des elektrischen Kreislaufts zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden. Dabei ist die Reaktion nicht oder nur sehr bedingt elektrochemisch reversibel. Die Umkehrreaktion wird zum Beispiel durch Effekte wie Überspannung verhindert oder es lässt sich kein passendes Zelldesign entwickeln, das Probleme bei der Umkehrreaktion eliminieren kann (zum Beispiel Dendritenwachstum).

Sekundärzellen Sekundärzellen dagegen beinhalten Elemente, welche reversible Reaktionen eingehen. Durch eine Umkehrung des Elektronenstroms können diese Reaktionen in die Gegenrichtung ablaufen und die Zellen somit wieder geladen werden. Das Zelldesign solcher Zellen hat in der Regel diverse Charakteristika implementiert, um eine möglichst hohe Zyklenstabilität der Zelle zu gewährleisten. Dies macht die Konstruktion oft aufwändiger und auch teurer als die von Primärzellen.

2.3 Überspannung

Überspannung nennt sich der Potentialbetrag, der zu einer elektrochemischen Reaktion addiert werden muss, damit diese abläuft. Viele Redox-Reaktionen laufen aus diesem Grund bei ihrem theoretischen Reaktionspotential nicht, oder nur sehr langsam ab. Besonders bei der Entstehung von gasförmigen Produkten können zum Teil große Überspannungen auftreten. Die Beträge dieser Potentiale werden in der Regel stark vom Elektrodenmaterial, den Reaktionsprodukten sowie der anliegenden Stromdichte beeinflusst.

Überspannungen treten auf, wenn einzelne oder mehrere Teilschritte der Reaktion kinetisch gehemmt sind. Die Teilschritte bestehen dabei aus:

- Diffusion der Reaktanden zur Elektrode
- Herauslösen des Ions aus der Solvathülle
- Adsorption des Reaktanden
- Elektronenübergang zwischen Reaktand und Elektrode
- Desorption des Produktes oder Festsetzen/Keimbildung des Produktes auf der Elektrodenoberfläche (bei Abscheidungsreaktionen)
- Eventuell weitere Reaktion des Produktes mit dem Elektrolyten
- Eventuell Bildung einer Solvathülle
- Eventuell Diffusion des Produktes in den Elektrolyten

Überspannungen lassen sich selten verhindern und sind in gewissen Fällen sogar erwünscht. Sie lassen sich beeinflussen durch die Wahl der Elektrodenmaterialien oder einer Oberflächenbehandlung der Elektrode sowie durch die Stromdichte. Sie lassen sich nur sehr schwer zuverlässig berechnen und werden in der Regel experimentell bestimmt.

2.4 Faraday'sche Gesetze

Die Faraday'schen Gesetze beschreiben den Zusammenhang zwischen Stoffumsatz und elektrischer Ladung bei elektrochemischen Reaktionen. Die Ladungsmenge, welche einer elektrochemischen Zelle entnommen werden kann, steht in einem festen Verhältnis zu den Molekülen, die an der Reaktion teilnehmen. So werden zum Beispiel für die Oxidation von einem Zinkatom von Zn zu Zn^{2+} zwei Elektronen e^- frei. Das heißt, dass die Ladungsmenge Q , welche einer Zelle entnommen werden kann, oder umgekehrt auch der Zelle zugeführt wird, immer direkt proportional zu der Stoffmenge n ist, welche an den Reaktionen teilnimmt. Dies ist das erste Faraday'sche Gesetz:

$$n \propto Q = I \cdot t \quad (2.7)$$

Um ein *Mol* eines einwertigen Ions abzuscheiden, wird die Ladungsmenge Q benötigt.

$$\frac{Q}{1 \text{ mol}} = e \cdot N_A = F \quad (2.8)$$

Wobei e die Elementarladung ist und N_A die Avogadro-Konstante. Daraus resultiert die Faraday-Konstante F mit einem Wert von 96485 C/mol .

Für die elektrolytische Abscheidung einer beliebigen Stoffmenge n eines z wertigen Ions bedarf es also der Ladungsmenge:

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (2.9)$$

Die Masse m eines Stoffs kann durch die molare Masse M multipliziert mit der Stoffmenge n dargestellt werden:

$$m = M \cdot n \quad (2.10)$$

Das zweite Faraday'sche Gesetz besagt, dass die abgeschiedene Masse direkt proportional mit der Atommasse eines Elements und indirekt proportional mit der Ladungszahl z also der Anzahl der während der Reaktion übertragenen Elektronen ist. Somit ergibt sich:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (2.11)$$

Für eine konstante Stromstärke I ergibt sich mit der Zeit t

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2.12)$$

Dadurch kann die theoretisch abgeschiedene aktive Masse auf einem Substrat (Elektrode) in Abhängigkeit der aufgetragenen Ladungsmenge berechnet werden.

2.5 Effizienz

Die Effizienz einer elektrochemischen Zelle kann durch verschiedene Parameter charakterisiert werden. Diese berechnen sich wie folgt:

Die coulomb'sche Effizienz (auch Faraday-Wirkungsgrad genannt) η_C beschreibt den Wirkungsgrad bei der Übertragung von Ladungen (Elektronen) in einer elektrochemischen Reaktion:

$$\eta_C = \frac{C_{Entladen}[Ah]}{C_{Geladen}[Ah]} \quad (2.13)$$

Die Energie-Effizienz η_e beschreibt den Energie-Wirkungsgrad einer Zelle unter Berücksichtigung der Lade- und Entladepotentiale einer Zelle:

$$\eta_e = \frac{P_{Entladen}[Wh]}{P_{Geladen}[Wh]} \quad (2.14)$$

Die voltaische Effizienz η_v beschreibt dagegen lediglich den Unterschied der Ladepotentiale gegenüber den Entladepotentialen. Da sich die Potentiale über einen Zyklus unter Umständen stark verändern, wird für die Berechnung des Durchschnittspotentials eines Halbzyklus dessen Energie-Effizienz durch die coulomb'sche Effizienz dividiert:

$$\eta_V = \frac{\eta_e}{\eta_C} = \frac{I_{Entladen}[V]}{I_{Geladen}[V]} \quad (2.15)$$

Die verschiedenen Effizienzen können sowohl für einzelne Zyklen als auch für längere Betriebszeiten von Zellen berechnet werden. Als Hilfsgröße zur Auswertung einzelner Zyklen kann zudem die kumulierte coulomb'sche Effizienz verwendet werden. Diese berechnet sich analog der coulomb'schen Effizienz, dabei werden jedoch nicht die spezifischen Lade- und Entladekapazitäten der einzelnen Zyklen durch einander dividiert, sondern die aufsummierten

ten Kapazitäten der Zelle bis zum jeweiligen Zyklus. Dadurch wird zwar eine ähnliche Form der Kurve erhalten, diese wird jedoch stark geglättet und erlaubt einen einfacheren Vergleich der einzelnen Regionen der Kurven.

2.6 Additive

Um die Elektrolyteigenschaften zu beeinflussen, können verschiedene Additive zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um Stoffe, die unerwünschte Effekte minimieren oder erwünschte Effekte verstärken. Additive, welche für die Abscheidung von Blei und Bleidioxid verwendet werden, kommen vor allem aus dem Bereich der Galvanotechnik, wo diese Zusätze die abgeschiedenen Schichten beeinflussen. Mit Hilfe von Additiven können unter anderem die Korrosionsbeständigkeit, Stabilität, Härte, Optik oder Kristallstruktur beeinflusst werden. Beispielsweise können diese Additive Spitzeneffekte bei der Metallabscheidung verringern, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Da die verwendeten Elektroden auf mikroskopischer Ebene eine gewisse Rauheit aufweisen, können an solchen Rauheitsspitzen mit erhöhtem elektrischen Feld vermehrt Abscheidungen stattfinden, welche sich - je nach abzuscheidendem Material - zu Nadeln, Knospen oder Dendriten formen können. Insbesondere Dendriten führen in elektrochemischen Zellen zu großen Problemen, da diese die beiden Elektroden intern kurzschließen können. Durch die Polarität der funktionellen Gruppen ausgewählter organischer Additive setzen sich diese Moleküle bevorzugt auf Spitzen mit erhöhtem Feld und unterdrücken somit das Aufwachsen an diesen Stellen. Die Abscheidung findet dadurch verstärkt in den Mulden statt und es können sich gleichmäßige, eingeebnete Schichten bilden. Dies ist insbesondere bei der Galvanisierung von dickeren Schichten bei geringen Ionenkonzentrationen wichtig.

Zudem können organische Additive den Polarisationswiderstand der Metallabscheidung ändern, wodurch eine vermehrte Kristallitbildung und damit eine feiner-kristalline und glattere Abscheidung entsteht.¹⁶

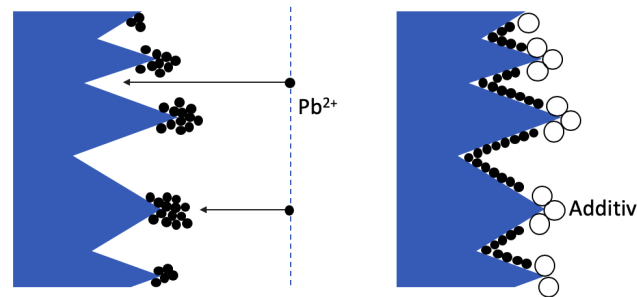


Abbildung 2.2: Organische Additive besetzen die Rauheitsspitzen der Elektrode und führen zu einer Einebnung des Schichtwachstums. ^{Angelehnt an 16}

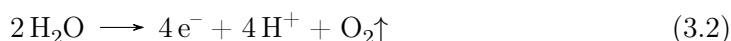
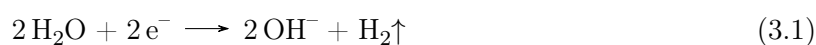
Des Weiteren werden in der Galvanik oft Netzmittel oder Tenside zugesetzt. Diese reichern sich bevorzugt an den Grenzflächen zwischen dem zu beschichtenden Material und dem Elektrolyten an, was zu einer Verringerung der Grenzflächenspannung führt und die Benetzbarkeit des Substrats verbessert. Dadurch kann die Abscheidung ohne Fehlstellen erfolgen. Die zu verwendenden Additive müssen allerdings vorsichtig dosiert werden, da eine zu geringe Konzentration nicht den gewünschten Effekt herbeiführt. Wird eine zu hohe Konzentration gewählt, kann es jedoch bei der Abscheidung zu schwerwiegenden Schichtfehlern kommen und die Stromausbeute kann stark reduziert sein. ^{16–18}

3 Messtechnik

Die Messtechnik der Elektrochemie beschränkt sich oft auf die zwei Variablen Strom und Spannung. Diese beiden Werte sind für ein elektrochemisches System eng miteinander verbunden, und es gilt deren Zusammenhang zu messen. Wird an eine elektrochemische Zelle ein Strom angelegt, so ändert sich das Zellpotential. Umgekehrt ist es ebenso der Fall, dass ein Anlegen eines bestimmten Potentials einen Stromfluss in die eine oder andere Richtung bewirkt. Dieser Zusammenhang wird von verschiedenen Faktoren wie z.B. dem Innenwiderstand der Zellen, der Aktivität der Redoxpaare, der Klemmspannung und der Temperatur bestimmt. Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden erklärt.

3.1 Halbzelle

Eine Halbzelle ist eine Zelle, die eine zu untersuchende Elektrode enthält, an welcher Messungen ohne Einflüsse der Gegenelektrode durchgeführt werden können. Je nach Bedarf kann die Halbzelle über Separatoren oder andere zu vermessende Zellbestandteile verfügen, dies muss aber nicht der Fall sein. Um Messungen an einer Elektrode durchführen zu können ist es allerdings notwendig, dass Strom zwischen zwei Elektroden fließen kann. Damit der Stromkreislauf geschlossen ist, müssen Ionen durch den Elektrolyten fließen und somit an einer Gegenelektrode auch Reaktionen stattfinden. Als Gegenelektrode wird oft ein Pt-Netz oder eine andere inerte Elektrodenstruktur verwendet, die nicht in Interaktion mit den Lösungsbestandteilen oder den elektrochemischen Reaktionen der Zelle tritt. In wässrigen elektrochemischen Halbzellen wird an der Pt-Gegenelektrode meistens Wasser gespalten und dabei entweder Wasserstoff oder Sauerstoff gebildet, welcher dann der Zelle entweicht, je nachdem ob an der zu untersuchenden Elektrode Elektronen entstehen oder benötigt werden. Dies ist in den folgenden Gleichungen dargestellt:



Um die Elektrodenpotentiale an der Arbeitselektrode zu messen, die während den Reaktionen anliegen, muss die Halbzelle zudem noch über eine Referenzelektrode verfügen. Man verwendet dafür je nach pH-Bereich und Anwendungsgebiet eine Referenzelektrode, die aus einer Reihe verschiedener kommerziell erhältlicher Variationen ausgewählt werden kann. Für den sauren Bereich werden meistens eine Ag/AgCl- oder eine Kalomel-Elektrode verwendet.

3.2 Hull-Zelle

Die Hull-Zelle ist eine spezielle Halbzelle und wird vor allem in der Galvanik verwendet. Sie ist als Standard-Verfahren zur Vermessung von elektrochemisch abgeschiedenen Schichten in der DIN-Norm 50957 definiert. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit der 250 ml-Version gearbeitet. Hull-Zellen-Experimente werden in der Regel nur qualitativ ausgewertet. Dabei wird die Deckfähigkeit und Oberflächengüte in Abhängigkeit der Stromdichte bestimmt. Deckfähigkeit ist ein Term, der die Fähigkeit eines Elektrolyten bezeichnet, unter einer bestimmten Stromdichte ein Substrat (Elektrode) vollständig mit einer galvanischen Schicht zu überziehen. Dagegen beschreibt die Oberflächengüte die Eigenschaft, glänzende Schichten frei von Defekten zu erzeugen. Die Hull-Zelle hat eine definierte Form, bei welcher die beiden Elektroden schräg zueinander angeordnet sind (Abbildung 3.1).

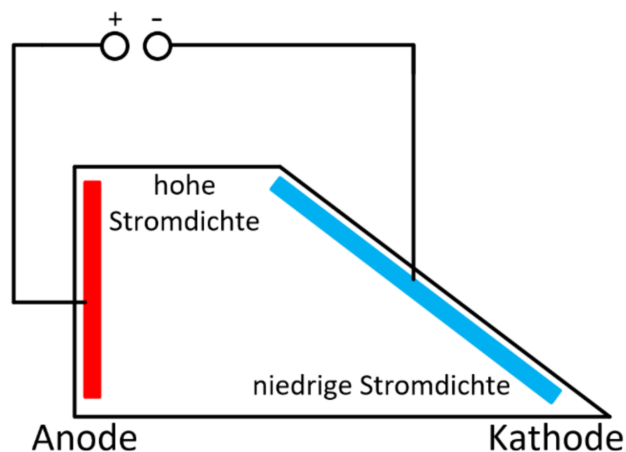


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Hull-Zelle zur Vermessung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten.

Durch die charakteristische Anordnung der beiden Elektroden und den dadurch resultierenden uneinheitlichen Abstand der Elektroden entsteht eine lokal variable Stromdichte i_k in der Einheit A/dm^2 in Abhängigkeit des angelegten Stroms I in A und der Länge x in cm , gemessen von der Blechkante, welche näher zur Gegenelektrode liegt.

Bei einem Volumen von 250 ml und einer Blechlänge von 10 cm ist die lokale Stromdichte wie folgt definiert:¹⁹

$$i_k = I \cdot (5,10 - 5,24 \cdot \log(x)) \quad (3.3)$$

Als Gegenelektrode wird für die Blei-Abscheidung eine Reinblei-Opferanode verwendet und für die Bleidioxid-Abscheidung eine mit IrO_2 und RuO_2 beschichtete Titan-Streckmetall-Elektrode (engl. *Mixed Metal Oxide* - *MMO*), an welcher Sauerstoff freigesetzt wird. Zur Beschichtung eines Substrats wird die Zelle mit 250 ml Elektrolyt befüllt und an den Elektroden ein bestimmter Strom angelegt. Nach einer definierten Zeit wird die Stromzufuhr unterbrochen und das beschichtete Blech untersucht. Zur einfachen Auswertung kann eine normierte Hull-Zellenschablone nach DIN 50957 verwendet werden. Dabei wird die Schablone auf die gut gespülte und getrocknete Elektrode gelegt und die Stromdichte ortsabhängig abgelesen.

3.3 Kennlinien

Durch die Strom/Spannungskennlinie kann die Funktion zwischen Spannung und Stromstärke einer Zelle visualisiert werden. Sie zeigt somit die charakteristischen Eigenschaften einer galvanischen Zelle auf und es kann darüber z.B. eine Aussage über die kinetischen Verluste der Zellreaktion, den ohmschen Widerstand der Zelle und über Massentransportphänomene getroffen werden (Abbildung 3.2). Während der Aufnahme der Entlade-Strom/Spannungskennlinie wird in der Regel an der Zelle eine steigende Last angelegt und das resultierende Potential aufgezeichnet. Entsprechend kann die Messung auch umgekehrt durchgeführt werden, wobei das Potential variiert und der fließende Strom aufgezeichnet wird. Für die Ladereaktion wird die Richtung des Stromflusses umgekehrt, beziehungsweise das Potential in den Bereich der Ladereaktion verschoben. Durch den Vergleich von Kennlinien zu verschiedenen Zeitpunkten über die Betriebsdauer, oder bei verschiedenen Ladezuständen, können dann möglicherweise Aussagen über die Veränderung der Massentransportbedingungen an den Elektroden, den ohmschen Widerstand der Zelle und über kinetische Reaktionsparameter der Reaktanden getroffen werden.

Die verhältnismäßig hohe Steigung der Kennlinie bei kleinen positiven Stromflüssen (Ladung der Zelle), beruht auf der Aktivierungsüberspannung. Dies wird in abgeschwächtem Maße auch bei kleinen negativen Strömen (Entladung) beobachtet. Bei mittleren Lade- und Entladeströmen kommt der ohmsche Widerstand der Zelle zum Tragen, welcher einen weitgehend linearen Verlauf bewirkt. Dies ist auch für die Entladereaktion bei negativen Strömen der Fall. In den äußeren Bereichen, bei verhältnismäßig hohen Stromdichten kann die Zellspannung aufgrund von Massentransportlimitierungen begrenzt sein. Dies ist vor allem während der Entladereaktion zu beobachten und auf Effekte der Ionenmobilität oder Diffusionslimitierung der Reaktanden zu den Elektroden zurückzuführen, welche einen steileren Verlauf der Kurve bewirken können. In Flow-Systemen wird diese Limitierung maßgeblich durch die Geschwindigkeit der Elektrolytumwälzung beeinflusst.

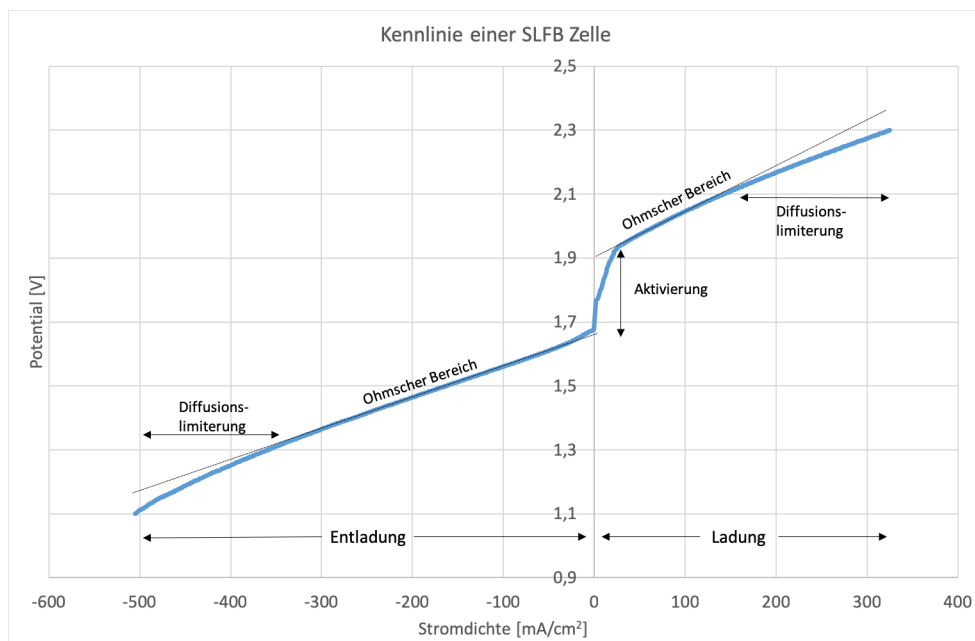


Abbildung 3.2: Charakteristische Kennlinie einer SLFB-Zelle mit den charakteristischen Bereichen Aktivierung (bei geringen Stromdichten), ohmscher Widerstand (bei mittleren Stromdichten) und Diffusionslimitierung (bei hohen Stromdichten).

3.4 Darstellung der Zyklen

Sobald eine Zelle im Zyklenbetrieb untersucht werden soll, kann die Kennlinie nur begrenzt zur Auswertung verwendet werden. Die einzelnen Zyklen würden sich überlagern und eine Auswertung erschweren. Daher werden für Zyklen-Experimente die Potential-, sowie die

Stromkurven einer Zelle über die Zeit aufgetragen. Man spricht dann von einem Zyklendiagramm. Dem Zyklendiagramm können die gleichen Informationen wie einer Kennlinie entnommen werden, jedoch über einen längeren Zeitraum im Zyklusbetrieb.

3.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dient der Messung des Wechselstromwiderstands eines elektrischen Systems. Dieser unterscheidet sich vom klassischen Widerstand dadurch, dass er frequenzabhängig ist. Durch die EIS kann auf verschiedene Parameter der Zellen wie zum Beispiel die Schichtbeschaffenheit der Elektroden oder die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten geschlossen werden. Der Widerstand eines elektrischen Systems ist definiert durch das ohmsche Gesetz, dargestellt in Formel 3.4.

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.4)$$

Ein idealer ohmscher Widerstand besitzt folgende Merkmale:

- Übereinstimmung mit dem ohmschen Gesetz über alle Strom- und Spannungswerte
- Wert ist unabhängig von der Frequenz
- Wechselstrom und Potential über den Widerstand sind gleichphasig.

Ein reales System hingegen beinhaltet Schaltungselemente, die ein weitaus komplexeres Verhalten aufweisen und daher nicht dem ohmschen Gesetz folgen. Ein solches System kann mittels EIS vermessen und über die daraus resultierenden Spektren charakterisiert werden. Gleich dem ohmschen Widerstand können aus einem Impedanzspektrum Informationen über die Fähigkeit eines Systems, elektrischen Strom zu leiten gewonnen werden, allerdings ohne die obengenannten Einschränkungen eines idealen Widerstands. Die Impedanz Z wird daher auch Wechselstromwiderstand genannt. Die Impedanz ist der komplexe Quotient aus der Wechselspannung U und der Wechselstromstärke I eines elektrischen Widerstandes unter Wechselstrombedingungen. Wechselstrom wird verwendet, da bei hinreichend hohen Frequenzen Polarisierungseffekte an den Elektroden verhindert werden. Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie werden Ströme mit verschiedenen Frequenzen an den zu messenden Widerstand (in diesem Fall die Zelle) angelegt. Mit Hilfe dieser Messmethode lassen sich frequenzabhängige Phänomene von elektrischen und elektrochemischen Komponenten des Widerstandes analysieren. Für die EIS wird an der Zelle bei normaler Last ein zusätzlicher Wechselstrom einer bestimmten Frequenz auf moduliert. Wird die Stromstärke variiert, ver-

ändert sich die Spannung der Zelle in einer bestimmten Abhängigkeit. Normalerweise wird die Impedanz gemessen, indem eine sinusförmige Potentialkurve an eine Zelle angelegt wird und der dabei fließende Strom gemessen wird. Das resultierende Stromsignal kann als eine Summe von sinusförmigen Kurven interpretiert werden, ist also eine Fourierreihe.

In der Elektrochemie wird in der Regel eine Potentialamplitude im Bereich von wenigen mV angelegt. Dies geschieht mit der Intention, dass das Zellsignal pseudo-linear ausfällt. Diese pseudo-lineare Antwort besteht ebenfalls aus einem sinusförmigen Signal, das jedoch eine Phasenverschiebung aufweist.

Das Anregungssignal ist eine Funktion der Zeit und hat die Form:

$$U_t = U_0 \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

Wobei U_t das Potential zum Zeitpunkt t darstellt, U_0 die Amplitude des Signals und ω die Kreisfrequenz. Der Zusammenhang zwischen Kreisfrequenz ω (ausgedrückt in radians/s) und Frequenz f (in Hz) ist:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.6)$$

In einem linearen System wird das Antwortsignal um die Phase ϕ verschoben und die Amplitude verändert sich im Vergleich zu I_0

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.7)$$

Ein Ausdruck analog zum ohmschen Gesetz erlaubt die Berechnung der Impedanz des Systems

$$Z = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.8)$$

Über die Eulersche Formel

$$e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi \quad (3.9)$$

ist es möglich die Impedanz als eine komplexe Funktion zu beschreiben. Das Potential ergibt sich zu:

$$U_t = U_0 e^{i\omega t} \quad (3.10)$$

Und die Stromantwort zu:

$$I_t = I_0 e^{i\omega t - \phi} \quad (3.11)$$

Die Impedanz ergibt sich als komplexe Zahl

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = Z_0 e^{i\phi} = Z_0 (\cos\phi + i\sin\phi) \quad (3.12)$$

Der Ausdruck für $Z(\omega)$ besitzt einen Real- und einen Imaginärteil. Wird der Realteil auf die x-Achse und der Imaginärteil auf die y-Achse geplottet, erhält man den sogenannten Nyquist-Plot. Jeder Punkt auf dem Nyquist-Plot entspricht der Impedanz bei einer bestimmten Frequenz; dabei sind die niedrigen Frequenzen auf der linken und die hohen Frequenzen auf der rechten Seite des Graphen dargestellt.²⁰ Anhand des Nyquist-Plots können verschiedene Parameter der Zelle berechnet und so miteinander verglichen werden. Es können unter anderem Informationen zum ohmschen Widerstand des Elektrolyten und zu den Elektrodenreaktionen gewonnen werden. Während der Durchmesser des resultierenden Halbkreises eine Angabe über den Widerstand der Elektrodenreaktionen enthält, bezieht sich die Position des tiefsten x-Wertes auf den ohmschen Widerstand des Elektrolyten der Zelle. Wird eine Vergrößerung des Durchmessers des Halbkreises zwischen zwei Messungen beobachtet, bedeutet dies in den hier betrachteten Fällen, dass die Elektrodenreaktionen gehemmt werden.²¹

Das Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle kann stark vereinfacht nach Randles, durch eine serielle Verschaltung eines Widerstandes $R1$ (Elektrolytwiderstand) und einem RC -Glied (Ladungsübergangswiderstand und Doppelschichtkapazität der Elektrode) dargestellt werden²². Da die Zelle jedoch nicht einem idealen Plattenkondensator entspricht, wird anstelle des C -Anteils ein sogenanntes Konstante-Phase-Element (engl. *Constant-Phase-Element* - CPE) verwendet. Das CPE steht für einen Kondensator, welcher eine Abweichung von der Theorie aufweist. Das CPE wurde eingeführt, um reale Systeme zu beschreiben. So zeigt das ideale RC -Glied (Cole-Element) einen Halbkreis mit zwei Schnittpunkten der X-Achse, während in der Realität meist eine Abflachung oder Stauchung zu beobachten ist. Diese Stauchung wird beim CPE durch eine Phasenverschiebung erreicht, woher auch der Name rührt. Seriell zum CPE beinhaltet das Schaltbild nach Randles noch ein Warburg-Element, welches die Diffusion der Reaktanden im untersten Frequenzbereich beschreibt. Darauf wird in dieser Arbeit verzichtet, da der Transport durch die Elektrolytumwälzung in der Zelle forciert wird und für den Vergleich lediglich die Frequenzen ab ca. 500 Hz betrachtet werden. Das verwendete, stark vereinfachte Ersatzschaltbild ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

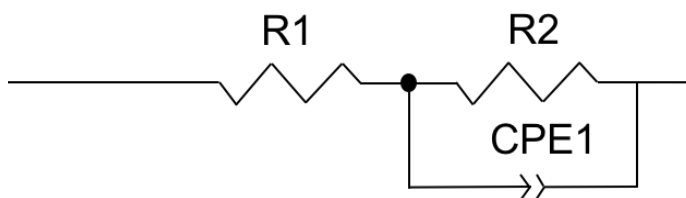


Abbildung 3.3: Für die Interpretation der EIS-Messungen verwendetes stark vereinfachtes Ersatzschaltbild nach Randles mit den Komponenten $R1$, $R2$ und CPE .

3.6 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (engl. *Cyclic Voltammetry* - *CV*) dient hauptsächlich der Untersuchung von reversiblen Elektrodenprozessen und kinetischen Studien. Es handelt sich um eine Methode, um die Anfangsstadien elektrochemischer Reaktionen zu untersuchen. Sie hat sich als sehr nützlich erwiesen, da diese Methode auch Informationen über komplexe Reaktionen liefert. Das Elektrodenpotential wird entlang einer Dreiecksrampe periodisch variiert und dabei der Strom gemessen. Bei bestimmten Spannungen treten infolge des Stoffumsatzes an den Elektroden Stromspitzen auf, die dann ein für das jeweilige Material charakteristische Voltammogramm ergeben. Die Versuchsanordnung besteht aus einer Messelektrode, die oft aus dem Material besteht, das gemessen werden soll, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode. Als Gegenelektrode wird oft ein Platinnetz benutzt. Es können Gleichspannungsrampen mit Spannungsvorschubgeschwindigkeit zwischen 1 mV/s und 10000 V/s an die Arbeitselektrode angelegt werden. Für die Charakterisierung von Elektroden im Zusammenhang für die Abscheidung von Blei und Bleidioxid werden in dieser Arbeit typischerweise Scanraten von 50 mV/s und 20 mV/s verwendet. Gemessen wird der Strom I als Funktion der Spannung U . Aus diesen Messungen resultiert dann ein Diagramm, welches als zyklisches Voltammogramm oder CV (engl. *Cyclic Voltammogram*) bezeichnet wird. Bei der Interpretation des CV unterscheidet man zwischen reversiblen und nicht reversiblen Elektrodenvorgängen. In Abbildung 3.4 ist ein idealisiertes Beispiel für eine reversible Reaktion dargestellt. Dies ist der Fall, wenn die beiden Peaks (Oxidation und Reduktion) symmetrisch, jedoch um ein ΔE von weniger als 58 mV voneinander ablaufen. Dementsprechend laufen schwer- oder irreversible Reaktionen mit stark asymmetrischen Peaks ab.^{23;24}

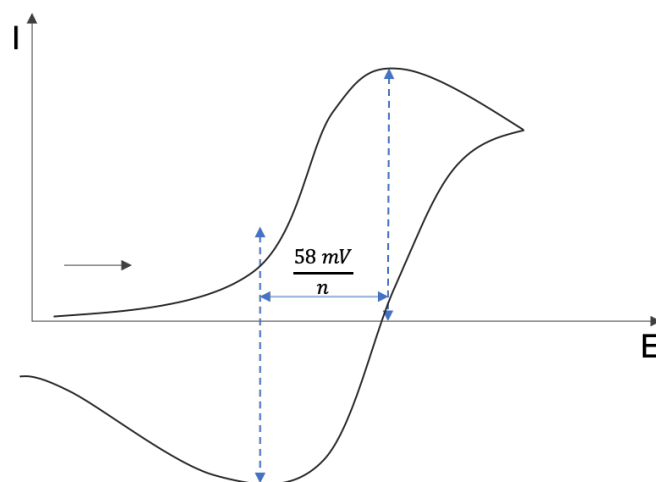


Abbildung 3.4: Idealisierte Darstellung eines zyklischen Voltammogramms einer reversiblen Reaktion in Lösung unter Diffusionskontrolle.

3.7 Rotierende Scheibenelektrode

Die rotierende Scheibenelektrode (engl. *Rotating Disc Electrode - RDE*) dient allgemein der Untersuchung von End- und Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen. Die Theorie der RDE wurde im Jahre 1952 von Benjamin Levich in der UdSSR erarbeitet und zehn Jahre später ins Englische übersetzt.²⁵ Es handelt sich dabei um eine scheibenförmige Elektrode auf der Stirnfläche eines Zylinders. Gewöhnliches Rühren des Elektrolyten, etwa mit einem Magnetrührer führt zu einer turbulenten Strömung und ist daher zur Erzeugung eines definierten Konvektionsprofils an der Elektrode nicht geeignet. Die mit einer bestimmten Drehzahl rotierende Scheibe hingegen führt zu einer definierten laminaren Strömung, durch welche eine definierte Menge an Elektrolyt der Elektrode zugeführt werden kann. Die verwendete Scheibenelektrode muss dementsprechend poliert sein und schlagfrei rotieren. Durch den laminaren Fluss wird der Elektrodenoberfläche kontinuierlich Elektrolyt aus der Messzelle zugeführt. Während der Elektrolyt in der Zelle durch die Konvektion gut durchmischt wird, ist die Elektrolytschicht auf der Elektrode relativ konstant. Es bildet sich eine sogenannte hydrodynamische Grenzschicht (δ_H) aus, deren Dicke wie folgt berechnet werden kann:

$$\delta_H = 3,6 \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Die Dicke dieser hydrodynamischen Grenzschicht ist abhängig von der kinematischen Viskosität (ν) und der Winkelgeschwindigkeit ($\omega = 2\pi f$), wobei f für die Umdrehungen pro Minute steht. Bei einer moderaten Geschwindigkeit von $f = 1000 \text{ min}^{-1}$ bildet sich diese mit einer Schichtdicke von ca. 300 - 400 μm aus.

Der Materialtransport zur Elektrodenoberfläche kann mathematisch durch Konvektion-Diffusion-Konzepte dargestellt werden. Der Stofftransport aus dem Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche findet hauptsächlich durch Konvektion statt. Wenn aber die hydrodynamische Grenzschicht in der Nähe der Elektrode erreicht wird, spielt die Konvektion nur noch eine untergeordnete Rolle und die Diffusion gewinnt an Bedeutung. Wenn ein Ion dann sehr nahe an die Elektrode herantritt, erreicht es die Diffusionsschicht δ , welche deutlich dünner als die hydrodynamische Grenzschicht ist. Diese kann wie folgt berechnet werden, wobei D der Diffusionskoeffizient des zu messenden Ions ist:

$$\delta = 1,61 (D)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3.14)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich schließen, dass die Dicke der Diffusionsschicht δ bei gleichbleibendem Elektrolyten nur von der Winkelgeschwindigkeit abhängig ist und zwar proportional

zum Kehrwert der Wurzel der Winkelgeschwindigkeit

$$\delta \propto \omega^{-1/2} \quad (3.15)$$

Sobald die Stromdichte nur von der Diffusion der Reaktanden zur Elektrode abhängig ist, kann die Grenzstromdichte i_d in Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke δ berechnet werden. Dafür gilt das Ficksche Gesetz.

$$i_d = nF c_0 \frac{D}{v} \quad (3.16)$$

wobei n für die Anzahl der Elektronenübergänge steht, F die Faraday-Konstante ist und c_0 die Konzentration des Reaktanden. D ist der Diffusionskoeffizient des Reaktanden und v ist die kinematische Viskosität des Elektrolyten.

3.7.1 Analyse nach Levich

Durch die Kombination der beiden Formeln 3.14 und 3.16 wird die Levich-Gleichung für die Diffusionsgrenzstromdichte i_d an der RDE erhalten. Die Diffusionsgrenzstromdichte ist in einem Messsystem demzufolge nur abhängig von der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode. Die restlichen Parameter werden als Levich-Konstante B zusammengefasst:

$$i_d = 0,620nFD^{2/3}v^{-1/6}c_0\omega^{1/2} = B\omega^{1/2} \quad (3.17)$$

Ist die zu untersuchende Halbreaktion eine einfache, reversible Reaktion (ohne träges Verhalten oder Zwischenprodukte), dann verhält sich das massenkontrollierte Voltammogramm sigmoid, unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit. Die Stromdichten der Levich-Gleichung werden in der Regel gegen die Quadratwurzel der Winkelgeschwindigkeit aufgetragen. Daraus ergibt sich der sogenannte Levich-Plot. Für eine reversible Reaktion verläuft die Kurve verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeiten bei einem bestimmten Potential im Levich-Plot immer linear mit der Quadratwurzel der Winkelgeschwindigkeit. Die limitierende oder auch Grenzstromdichte steigt dabei annähernd mit der Quadratwurzel der Winkelgeschwindigkeit und schneidet die Y-Achse bei Null. Dabei gilt jedoch zu beachten, dass die Levich-Gleichung nur für Potentiale auf dem Plateau der Limitierung zutrifft, nicht auf Potentiale im ansteigenden Teil der Kurve. Daher wird in der Regel nur eine einzelne Kurve der limitierenden Stromdichte präsentiert.

3.7.2 Analyse nach Koutecký-Levich

Alternativ können die Resultate einer Levich Studie umgeformt werden zur Reziproken Stromdichte. Dann wird von einem Koutecký-Levich-Plot gesprochen. Die Koutecký-Levich-Gleichung erhält man aus der Kombination der Levich-Gleichung mit der voltammetrischen Wellengleichung:^{24;26}

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{Bc_0\omega^{1/2}} \quad (3.18)$$

Für eine einfache Reaktion mit schneller Kinetik verläuft die Kurve wiederum als eine Gerade mit einem Y-Achsenabschnitt von 0. Abweichungen von der Geraden sind auf Messfehler zurückzuführen. Fällt der Y-Achsenabschnitt auf einen Wert von deutlich > 0 ist dies ein Indikator dafür, dass die Reaktion möglicherweise eher durch eine träge Kinetik limitiert ist, als durch den Massentransport.²⁶

Durch das Auftragen der reziproken Stromdichten i gegen die Wurzel der Winkelgeschwindigkeit $Bc_0\omega^{-1/2}$ bei verschiedenen Potentialen erhält man pro Potentialmesspunkt einen Koutecký-Levich Plot, in Form jeweils einer Geraden (Vergleiche Abbildung 3.5). Verläuft die Gerade durch die Potentialpunkte auf dem Plateau, ergibt sich idealerweise ein Y-Achsenabschnitt von Null. Trifft dies für die Messung zu, lässt sich darauf schließen, dass das Potential hoch genug gewählt ist, dass keine Überspannungseffekte mehr auftreten, keine kinetischen Limitierungen herrschen und somit nur Massentransport-limitierte Faktoren die Reaktionsrate bestimmen.

Wenn die Reaktion an der Elektrode durch eine Kombination von Massentransport und träger Kinetik limitiert ist, kann eine Koutecký-Levich Analyse dazu verwendet werden um sowohl auf die Massentransport-Parameter (wie den Diffusionskoeffizienten), als auch auf die kinetischen Parameter (wie die Standard-Reaktionsrate) zu schließen. Aus dem Y-Achsenabschnitt kann der reziproke Wert der kinetisch limitierten Stromdichte $1/i_k$ abgelesen werden. Die kinetisch limitierte Stromdichte entspricht dabei dem Wert, welcher für die untersuchte Reaktion erhalten werden kann wenn keine Massentransportlimitierungen vorliegen.

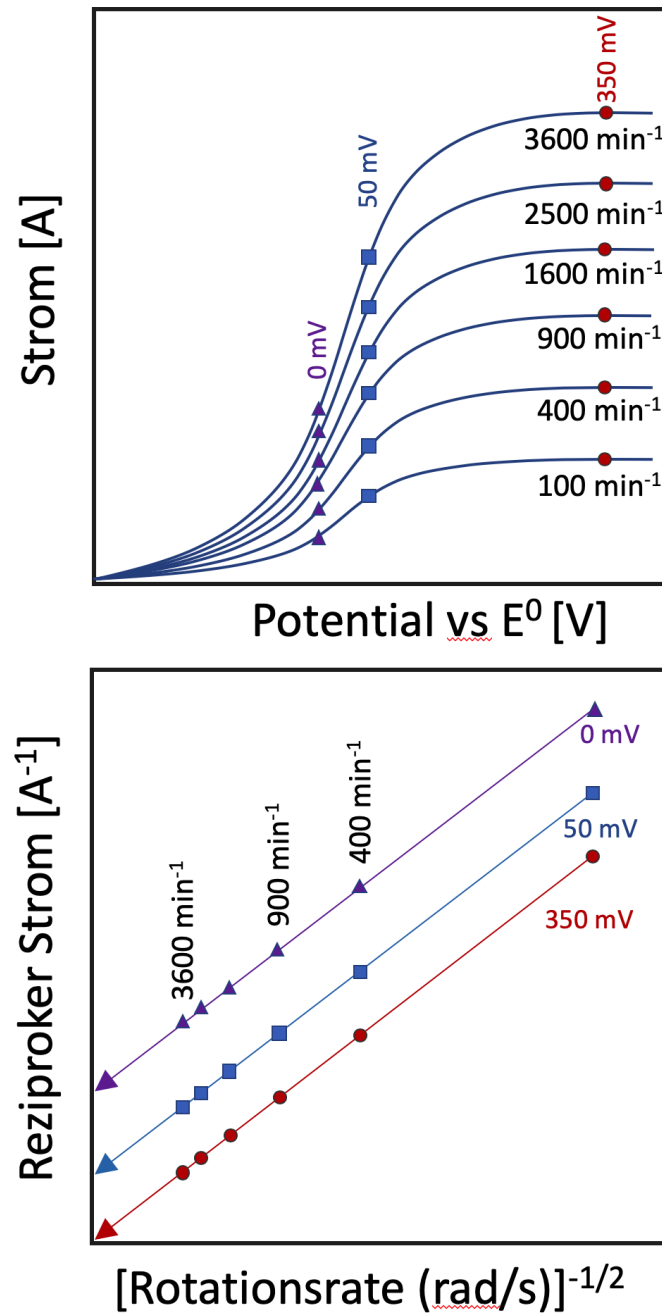


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer Koutecký-Levich Analyse mit träger Kinetik. Die Potentialpunkte bei 350 mV (Plateau) verlaufen im Koutecký-Levich-Plot linear mit einem Y-Achsenabschnitt von 0.

4 Redox-Flow-Systeme

Redox-Flow-Systeme oder auch Redox-Flow-Batterien (RFB) sind eine spezielle Art elektrochemische Energiespeicher. Im Vergleich zu klassischen Batteriesystemen sind RFB aufgrund deren Betriebsweise zwischen Batterien und Brennstoffzellen angesiedelt. Während sich bei klassischen Batterien die aktiven Massen sowie der Elektrolyt innerhalb der Zellen befindet, sind RFB diesbezüglich unterschiedlich aufgebaut.

4.1 Redox-Flow-Batterien allgemein

Die Bezeichnung Flow (engl. *fließen*) signalisiert, dass ein RFB-System nicht statisch aufgebaut ist, sondern der Elektrolyt kontinuierlich oder periodisch umgewälzt werden kann. Zu diesem Zweck sind neben den elektrochemischen Zellen externe Tanks zur Aufbewahrung der Elektrolyte, Rohrsysteme, Pumpen sowie die dafür nötigen Steuer- und Kontrolleinrichtungen im System vorhanden. Eine Schlüsseleigenschaft von Redox-Flow-Batterien ist dabei die Eigenschaft, Leistung und Kapazität zu entkoppeln und diese können dann unabhängig voneinander skaliert werden. Die Leistung wird durch die Zellfläche kontrolliert, die Kapazität durch die Stoffmenge der im Elektrolytbehälter gelösten aktiven Komponenten. Man kann relativ einfach und kostengünstig die Tankgröße (Kapazität) eines RFB-Systems über einen großen Bereich anpassen – unabhängig von der Elektrodenfläche (Leistung).^{27–30}

Redox Flow Batterien werden anhand der aktiven Spezies oder Lösemittel (wässrig oder nicht-wässrig) charakterisiert. In Abbildung 4.1 wird schematisch ein RFB-System im Entlademodus dargestellt. Dabei fließen die Elektrolyte durch poröse Elektroden und reagieren dabei unter Elektronenabgabe. Die Ladungsträger in der Zelle wandern zum Separator (typischerweise eine Ionenaustausch-Membran, (engl. *Ion-Exchange-Membrane IEM*), welcher den Anolyten vom Katholyten trennt. Die allgemeine Gleichung kann wie folgt dargestellt werden, wobei die Anode die negative und die Kathode die positive Elektrode ist:

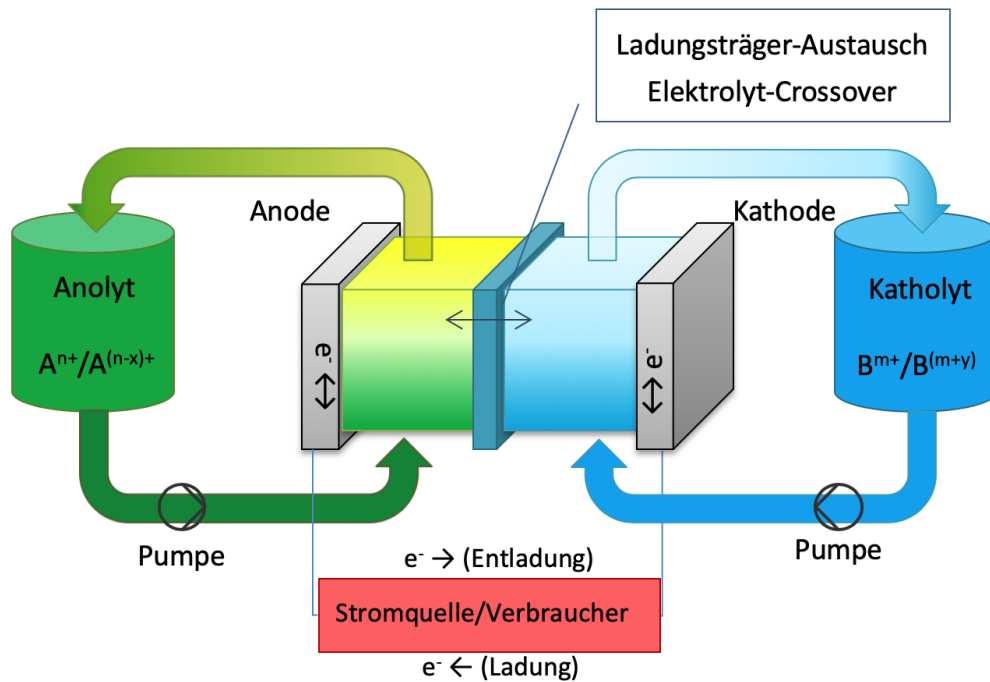
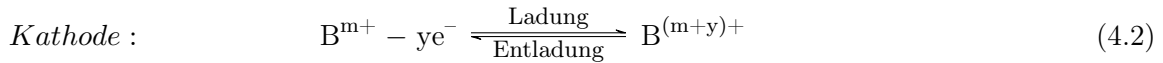
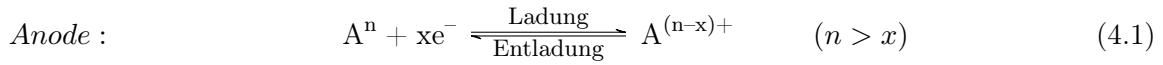


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Redox-Flow-Batterie mit den wichtigsten Massentransportphänomenen.

Die wichtigsten Transportmechanismen werden in Abbildung 4.1 erläutert. Die größten Verluste in diesem System, neben der Reaktionskinetik für den Übertrag von Ladungsträgern, treten hauptsächlich während der Ladung auf und sind auf Massentransportphänomene einerseits im Elektrolyten und andererseits im Separator zurückzuführen. Ein weiteres Problem in vielen RFB-Systemen ist das Übertreten von Ionen durch den Separator, was auch als Crossover bezeichnet wird. Die Crossover-Rate ist abhängig von den Faktoren Strom(dichte), Membran-Permeabilität und Membran-Selektivität.

Die Reaktionskammer in Abbildung 4.1 zeigt eine einzelne Zelle. Für eine vollständige Batterie werden normalerweise eine bestimmte Anzahl von Zellen zu einem Stack in Reihe geschaltet, um ein höheres Potential (bestimmt durch die Anzahl der Zellen) sowie eine höhere Leistung (bestimmt durch die Größe der aktiven Fläche) zu erreichen. Die Verschaltung von einer Zelle zur nächsten wird dabei üblicherweise über eine Bipolarplatte

realisiert. Auf der einen Seite übernimmt die Bipolarplatte die Rolle der Kathode und auf der anderen Seite die der Anode. Die Elektronen wandern dabei während der Reaktion von der Anodenoberfläche durch die Platte zur Kathodenoberfläche und so von einer Zelle zur nächsten. An den beiden Enden des Stacks wird dann die komplette Spannung als Summe der Zellpotentiale der einzelnen Zellen abgegriffen. Die Bipolarplatte besteht in der Regel aus einem Kunststoff/Graphit-Verbundmaterial, welches eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweist, dabei aber flüssigkeitsdicht ist und somit kein Materialtransport zwischen den Zellen erlaubt. Innerhalb eines Stacks werden die einzelnen Zellen normalerweise parallel von der Pumpe mit frischem Elektrolyt aus dem Tank versorgt. Der Ladungsträger-Austausch erfolgt im Allgemeinen an speziell konstruierten Elektroden, die vom Elektrolyt um- oder durchflossen werden. Oft werden dafür graphitisierte Vliese oder Filze verwendet, die eine sehr hohe innere Oberfläche und damit eine große elektrochemisch aktive Fläche aufweisen, bei gleichzeitig guter elektrischer Leitfähigkeit. Die elektrische Kontaktierung zur Bipolarplatte wird in der Regel durch einen entsprechend hohen Anpressdruck, also rein mechanisch, realisiert. In einigen speziellen Fällen kann auf einen physikalischen Separator verzichtet werden, dann fungiert ein mit Elektrolyt gefüllter Raum als solcher. Dies ist natürlich nur in Systemen möglich, welche auf der Anoden- sowie auf der Kathodenseite denselben Elektrolyt benutzen.

Eine der vielversprechenden Eigenschaften von RFB, die für den Einsatz in stationären Anwendungen spricht, ist die Tatsache, dass für viele Konfigurationen kein physikalischer Materialtransport über die Elektroden/Elektrolyt-Phasengrenze eintritt. Dies ermöglicht die Speicherung der Energie in Form gelöster Ionen in externen Tanks und damit die erwähnte Skalierbarkeit. Meistens sind sowohl die oxidierten, als auch die reduzierten Formen aller Reaktanden im Elektrolyt löslich. Somit kann der Transport zur Elektrode als auch der Abtransport in der selben Phase stattfinden, anders als die Speicherung der Produkte und Reaktanden in der Elektrode selber, bei Metall-/Metalllegierungs- oder Interkalations-elektroden. Die Reaktionen laufen in den benachbarten Regionen der Elektrodenoberflächen ab. Es verändert sich lediglich die Konzentration der oxidierten und reduzierten Form über die gesamten Lade- beziehungsweise Entladezyklen. An den Elektroden selbst findet während der Reaktion keine physikalische Änderung wie Phasenübergang oder Interkalation/Deinsertion statt. Diese Eigenschaften ermöglichen es, die Elektroden auf eine sehr einfache Art und Weise zu gestalten und somit wird die Lebensdauer oder Zyklenlebensdauer einer RFB nicht direkt von der Zyklientiefe beeinflusst, wie dies bei einer üblichen Sekundärbatterie der Fall ist. Es gibt allerdings Ausnahmen zu dieser Regel, auf welche in Abschnitt 4.4.3 genauer eingegangen wird. Abgesehen davon, dass Nebenreaktionen das Design und die Betriebsweise beeinflussen können, kann bei bestimmungsgemäßer Betriebsweise davon ausgegangen werden, dass die Elektroden über die Zeit und Zyklen nicht degradieren.

4.2 Geschichte der Redox-Flow-Batterie

Die Grundlage für Redox-Flow-Batterien wurde Mitte des 20. Jahrhunderts durch Walther Kangro an der Technischen Universität Braunschweig erarbeitet. In diesen Arbeiten wurde erstmals das Prinzip demonstriert, elektrische Energie in Form von in einem Elektrolyt gelösten Ionen zu speichern. Es wurde schon damals erkannt, dass dieses System, besonders bei sehr hohen Speicherkapazitäten, den klassischen Batteriesystemen wirtschaftlich deutlich überlegen ist.³¹ In den 1970er Jahren wurde dann die Technologie durch die NASA wieder aufgenommen und mit Eisen und Chrom als Redoxpaar weiterentwickelt.³² Damit begann auch die moderne Entwicklung der heute bekannten RFB-Systemen. Die Entwicklung des Ionenaustauschers Nafion® hat zu dieser Wiederaufnahme einen großen Beitrag geleistet und wird heute noch immer als gängige Protonenaustausch-Membran in vielen RFB eingesetzt. Der Einsatz von Ionenaustausch-Membranen ermöglicht den Einsatz von verschiedenen Elektrolyten mit verschiedenen ionischen Spezies bei einer stark verminderten Vermischung (Crossover) der beiden Halbzellenspezies. Das Problem des Crossovers lässt sich jedoch auch mit Ionenaustausch-Membranen nicht komplett unterbinden, da besonders bei hohen Strömen und erhöhter Temperatur ein nicht unerheblicher Massentransport von Ionen durch die Membran erfolgen kann.

4.3 Vor- und Nachteile von Redox-Flow-Batterien

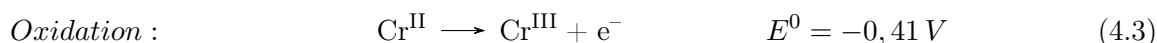
Redox-Flow-Batterien verfügen über einige Vorteile gegenüber klassischen Batteriesystemen: Die verwendeten Redox-Paare laufen als einfache Elektrodenreaktionen ab, welche eine hohe Reversibilität aufweisen. Dabei verfügen einige der verwendeten Paare über sehr hohe Austauschströme. Die Reaktionen laufen bei Raumtemperatur, oft in wässriger Lösung ab und benötigen keine erhöhte Temperatur. Die Redox-Paare an sich weisen eine uneingeschränkte Zyklenstabilität auf und sind in den meisten Fällen elektrochemisch reversibel. Somit lassen sich die Zellen direkt laden. Dabei weisen diese Systeme eine hohe Energieeffizienz auf. Durch die relativ kleine Austauschfläche im Vergleich zur Kapazität besitzen die Systeme zudem eine sehr geringe Selbstentladung. Der größte Nachteil von Redox-Flow-Batterien ist die niedrige Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Batteriesystemen. Dies hat damit zu tun, dass sich im Elektrolyten nur eine begrenzte Menge aktiver Masse lösen lässt. Zum Beispiel weist eine Vanadium-RFB eine theoretische Energiedichte von lediglich 29 Wh/kg auf, während ein Lithium-Ionen-System typischerweise 100-250 Wh/kg besitzt.^{33;34} Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit von mechanischen Pumpen. Diese können fehleranfällig sein und verbrauchen zusätzlich Energie.

4.4 Arten von Redox-Flow-Batterien

Die verschiedenen RFB-Typen werden vor allem über Anolyt und Katholyt definiert, welche die Aufgabe der Energiespeicherung übernehmen. Im Folgenden werden einige der wichtigsten und meist verwendeten Redox-Paare dargestellt, sowie einige Vor- und Nachteile dazu erläutert.

4.4.1 Eisen-Chrom-System

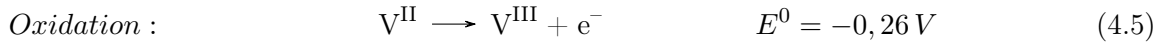
Das Eisen-Chrom-System kann als Anfang der modernen RFB-Technologie angesehen werden. In den 1970er Jahren von der NASA entwickelt, wurde mit dieser Chemie eine grundsätzliche Funktionalität nachgewiesen. Zudem wurde ein Demonstrator für Photovoltaik-Anwendung fertiggestellt und mit der Verwendung von Protonen-Austausch-Membranen der Grundstein für die weitere Entwicklung von RFB gelegt. Das Eisen-Chrom-System beruht auf wässriger $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lösung auf der positiven Elektrodenseite, sowie $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ auf der negativen Seite. Meistens wird Salzsäure als Elektrolyt verwendet. Die beiden Zellreaktionen sind im Folgenden vereinfacht dargestellt.



Die Zellen können mit einer IEM als Separator und kostengünstigen Kohlenstoff-Vlies-Elektroden betrieben werden. Beide Ladungstransfer-Reaktionen sind 1-Elektronenübergänge. Die Leerlaufspannung eines solchen Fe/Cr RFB-Systems liegt bei 1,18 V pro Zelle und die Leistungsdichte bei 70-100 mW/cm².³⁵

4.4.2 Vanadium-Redox-Batterie

Die Vanadium-Redox-Batterie (VRB) basiert auf verschiedenen Vanadium Redoxpaaren ($\text{V}^{\text{II}}/\text{V}^{\text{III}}$ auf der negativen; $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ auf der positiven Seite). Sie ist wie die Fe/Cr eine „echte“ RFB bei der jede ionische Spezies ständig in einem Elektrolyten gelöst ist. Dabei wird meistens verdünnte Schwefelsäure verwendet. Die VRB wurde in den späten 1980er Jahren an der University of New South Wales von Maria Skyllas-Kazacos beschrieben und patentiert.²⁸ Die Zellreaktionen sind im folgenden vereinfacht dargestellt:

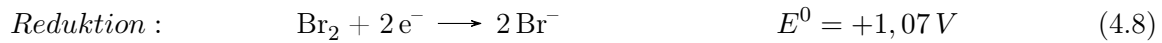
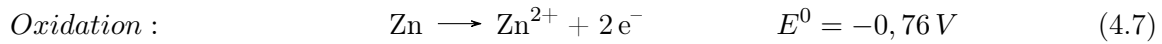


Durch den Einsatz von nur einem Element in verschiedenen Ladungszuständen auf der Anoden- sowie auf der Kathodenseite wird das Problem von Crossover drastisch verringert. Obwohl sich ein Crossover von Vanadium-Ionen von einer Seite der Membran auf die andere in Form von Verlustenergie bemerkbar macht, wird die Zellchemie dabei nicht beeinflusst und es finden keine irreversiblen Vermischungen statt, welche den Elektrolyt verunreinigt und damit unbrauchbar macht. Tritt ein „falsches“ Ion durch den Separator auf die Gegenelektrodenseite, kann es dort unter einem kleinen Verlust der Kapazität trotzdem reduziert oder oxidiert werden. Ein größeres Problem von VRB Systemen ist eine Ausfällungsreaktion von $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$, die bei Temperaturen von ca. 50°C - 60°C eintreten kann. Diese Reaktion ist irreversibel und kann zu einem erheblichen Verlust von aktiver Masse und dadurch zu einem permanenten Kapazitätsverlust der Batterie führen. Außerdem besteht die Gefahr von Verstopfungen oder Ablagerungen in den Vlies-Elektroden, die zu einer Leistungsminde- rung führen können. Typischerweise arbeiten VRB im Leistungsdichten-Bereich von einigen $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und besitzen Leerlaufspannungen von $1,4 \text{ V}$ - $1,6 \text{ V}$.³⁵

4.4.3 Zink-Brom-RFB-System

Das Zink-Brom-RFB-System wird als Hybrid-RFB System bezeichnet. Während sich bei einer „echten“ RFB alle Ionen stetig in Lösung befinden, werden Hybridsysteme dadurch charakterisiert, dass mindestens ein Element als Feststoff auf der Elektrode abgeschieden wird. In diesem Fall befindet sich im geladenen Zustand eine Schicht von elementarem Zink auf der Anode. Dadurch wird die Kapazität nicht nur durch die Größe der Tanks, sondern auch durch die Fläche der Elektrode, respektive Dicke der möglichen Schicht auf der Anode bestimmt. Somit sind die Leistungs- und Kapazitätsmerkmale eines Hybridsystems nicht vollständig entkoppelt. Das Zink-Brom-System wurde in den frühen 1970er Jahren durch Exxon entwickelt. Als Elektroden für eine solche Zelle werden meistens Kohlenstoff/Kunststoff-Bipolarplatten verwendet. Als Separator kann eine mikroporöse Membran eingesetzt werden. Es wird ein wässriger Elektrolyt mit einem Zusatz eines organischen Amins (auf der Kathodenseite) eingesetzt. Hybridsysteme haben leicht geänderte Anforderungen an den Stack, sowie die Tanks. So müssen die Elektroden für Hybridsysteme darauf ausgelegt sein, dass eine gewisse Menge an aktiver Masse auf den Elektroden abgeschieden werden kann

ohne dass sich dabei ein Kurzschluss bildet. Die Tanks müssen unter Umständen neben dem Elektrolyten eine zweite Phase speichern können und diese bei Bedarf (für die Entladung) wieder unter den Elektrolyten mischen um dem Stack zuzuführen. Im Folgenden sind die beiden Reaktionen dargestellt:



Während des Ladevorgangs wird auf der Anodenseite der Zelle eine Schicht von elementarem Zink abgeschieden, während auf der Kathodenseite Bromid zu Brom oxidiert wird. Da Brom in Wasser sehr schlecht löslich ist, wird ein Amin als Komplexbildner eingesetzt und das Addukt setzt sich als schwerere, ölige Phase am Boden des Tanks ab. Für die Entladung muss die Brom-Phase wieder mit dem Elektrolyten gemischt werden und kann zu Bromid reagieren, während die Zn-Schicht auf der Anode zu löslichen Zn^{2+} -Ionen oxidiert wird und in Lösung geht - es bildet sich $\text{ZnBr}_2(\text{aq})$. Durch das hohe Zellpotential von 1,8 V und dem 2-Elektronenübergang von Zink erreichen Zink-Brom RFB mit 34,4–54 Wh/kg eine der höchsten Energiedichten aller bekannten RFB Systeme.³⁵

4.4.4 Blei-Flow-Technologie

Ein weiterer Ansatz für ein RFB-System stellt die Blei-Flow-Technologie dar. Diese ist noch relativ jung und wurde bis heute noch nicht in einem kommerziellen Maßstab hergestellt. Jedoch verspricht diese Technologie eine hohe Energiedichte von typischerweise 40 Wh/kg und mehr, bei einem sehr einfachen Zelldesign und unter Verwendung sehr günstiger Materialien. Dadurch lassen sich die Kosten einer Blei-RFB voraussichtlich sehr niedrig halten. An der Universität von Southampton wurden bereits Elektroden mit der Fläche von 100 cm^2 mit coulomb'schen Effizienzen von 90 % und voltaischen Effizienzen von 80 % dargestellt.³⁶ Auf die Wirkungsweise und die Details wird in Kapitel 5.2 genauer eingegangen.

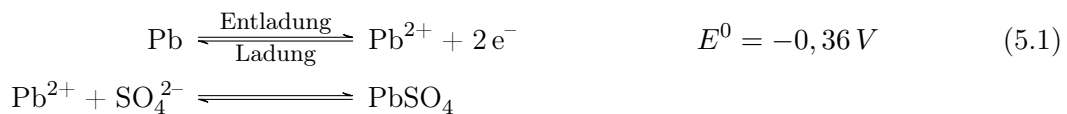
5 Blei-Sekundärbatterien

Bleibatterien gelten als sehr zuverlässige und preisgünstige Systeme zur Speicherung von Energie. Sie erreichen bei regelmäßiger Pflege eine kalendarische Lebensdauer von einigen Jahren, besitzen jedoch eine relativ geringe Energiedichte.

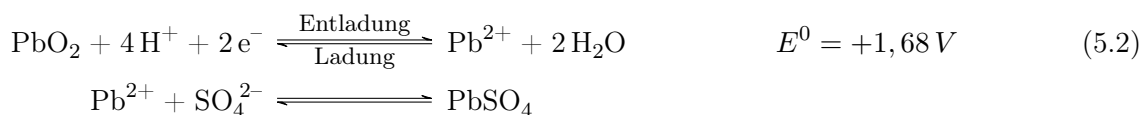
5.1 Blei-Säure-Batterien

Blei-Säure-Batterien werden in großer Anzahl in kleinen portablen Anwendungen wie Starterbatterien oder auch einigen größeren stationären Anwendungen, wie Stromspeicher für Photovoltaik oder auch zur Notstromversorgung von Krankenhäusern, Eisenbahnstellwerken oder Rechenzentren eingesetzt. Eine traditionelle Blei-Säure-Batterie besteht aus Blei-Elektroden als Anoden, Blei(IV)-Oxid-Elektroden als Kathoden und verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt. Bei der Entladung werden beide Elektroden zu PbSO_4 umgesetzt, wie im Folgenden dargestellt.

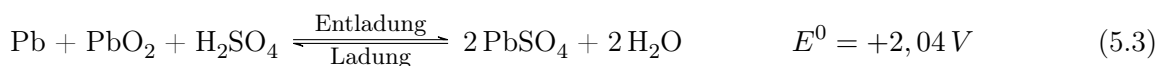
Neg. Elektrode :



Pos. Elektrode :



Gesamtreaktion :



Da sowohl Blei, als auch Blei(IV)-Oxid in schwefelsaurer Lösung thermodynamisch instabil sind, besitzen Blei-Säure-Batterien eine nicht unerhebliche Selbstentladung von 0,5 bis 1 % pro Tag bei Raumtemperatur (25 °C). Unter Umständen kann durch die Alterung der Batterie durch Zyklisierung diese Selbstentladerate noch erheblich steigen. In konventioneller Bauweise (einzelne Zellen zu 2 V oder mehrere Zellen in Reihe geschaltet zu 4, 6 oder 12 V) stellen sie eine sehr kostengünstige Form der Energiespeicherung dar. Für den Betrieb von Bleibatterien wird in der Regel kein Batteriemanagementsystem benötigt. Die Zellen haben lange Standzeiten, wenn sie unter Erhaltungsladungsbedingungen betrieben werden und sind dann im Bedarfsfall auch sofort einsatzbereit. Erhaltungsladungsbedingung heißt, dass die Zellen ständig leicht geladen werden, um die Selbstentladung zu kompensieren. Die Zellen werden heutzutage meistens in wartungsfreier Bauweise ausgeführt. Damit ist gemeint, dass die Zellen keinen flüssigen Elektrolyten enthalten (im Vergleich zu mit Schwefelsäure gefluteten Zellen) und somit kein Elektrolyt oder Wasser nachgefüllt werden muss, wie es bei früheren, offenen Blei-Säure-Batterien der Fall war.

Von allen bekannten sekundären Batteriesystemen sind Blei-Säure Systeme, im speziellen Starterbatterien, mit Abstand die preisgünstigsten Systeme (ca. 100-150 €/kWh). Die Ladeeffizienz und somit der Gesamtwirkungsgrad ist mit ca. 75-80 % relativ hoch und die Zellen weisen keinen Memory-Effekt auf, wie es bei Nickel-Cadmium-Zellen der Fall ist. Vorteilhaft ist außerdem, dass der Ladezustand direkt über die Leerlaufspannung gemessen werden kann. Durch den weit verbreiteten Einsatz von Blei-Säure-Batterien ist eine gut ausgebaute Infrastruktur vorhanden. Der Transport ist geregelt, das Recycling-Konzept besteht und ist erprobt. Besonders die wartungsfreien Ausführungen besitzen einen sehr breiten Einsatzbereich. Es sind Batterien in allen Größen von 1 Ah bis hin zu 12 kAh, mit Potentialen von 2 V bis zu 48 V erhältlich.

Blei-Säure-Systeme besitzen mit 10-35 Wh/l eine relativ geringe Energiedichte und eine sehr begrenzte Zyklenfähigkeit (200-700 Zyklen je nach Entladetiefe – bei speziellen Ausführungen wie Panzer- oder Röhrchenplatten jedoch deutlich höher). Bei extremer Tiefentladung kann zudem eine Säureverarmung eintreten, wodurch sich PbSO_4 in Wasser löst und bei erneuter Ladung im Separator als elementares Blei abscheiden kann. Dadurch bilden sich Dendriten und Kurzschlüsse, wodurch die Zelle zerstört werden kann. Aufgrund der hohen Selbstentladung von Blei-Säure-Zellen sollten auch keine entladenen Zellen gelagert werden, um eine Tiefentladung und die damit verbundenen Schäden an den Zellen zu vermeiden. Bei falschem Laden kann bei Blei-Säure-Batterien außerdem ein sogenanntes *Thermal Runaway* eintreten, wenn die entstehende Wärme nicht korrekt abgeführt wird. Dadurch kann die Batterie unkontrolliert überhitzen, sogar bis zum Flammpunkt. Unter Umständen können sich in der Batterie auch aus den Legierungsbestandteilen, die in Blei vorhanden sind, durch

die Reaktion mit naszierendem Wasserstoff hochgiftige Verbindungen bilden. Besonders die Elemente Arsen und Antimon sind davon betroffen, da die Produkte Arsenwasserstoff und Stibän eine sehr hohe Toxizität besitzen.³⁴

5.2 Soluble-Lead-Flow-Battery

Der größte Nachteil für den Einsatz von Blei-Säure-Systemen im stationären Bereich ist die sehr geringe erreichbare Zyklenzahl. Die geringe Zyklenstabilität wird vor allem durch Gitterkorrosion, Wasserverlust, Kontaktverlust durch Korrosion der Stromabnehmer und durch Verlust von aktiver Masse von den Platten verursacht. Aktive Masse, die sich von den Stromabnehmern löst, kann sich am Boden der Zelle ansammeln und schlussendlich die Elektroden kurzschließen. Diese Probleme lassen sich mit einer Flow-Batterie weitgehend eliminieren, oder zumindest drastisch verringern. Für den Einsatz in einer Flow-Batterie ist es jedoch notwendig, dass sich die Redox-Paare zumindest in einer der Oxidationsstufen im Elektrolyten lösen, damit der Transport der aktiven Masse über eine Pumpe erfolgen kann. Ein solcher Batterietyp nennt sich SLFB (engl. *Soluble Lead-Acid-Flow-Battery* - lösliche Blei-Säure-Flussbatterie) und wurde von der Gruppe von Pletcher an der University of Southampton sehr detailliert erforscht und beschrieben.³⁻¹¹ Da Bleisulfat praktisch unlöslich ist, muss ein alternatives Bleisalz mit einer hohen Löslichkeit verwendet werden.

Als Elektrolyt bietet sich wässrige Methansulfonsäure an, in welcher sich Blei(II)-Ionen als Blei-Methansulfonat in hoher Konzentration von bis zu 2,6 mol/l lösen. Es handelt sich bei der Reaktion um eine Disproportionierungsreaktion von Blei(II) wie im Folgenden dargestellt:

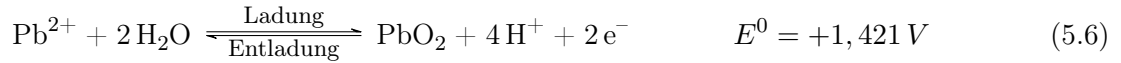


Durch den Verzicht auf einen Separator sowie das Vorhandensein von nur einer Pumpe und einem Elektrolyten im Vergleich zu bekannten RFB, handelt es sich bei der SLFB um ein extrem kostengünstiges und einfaches System. Methansulfonsäure wirkt auch in hoher Konzentration nicht oxidierend, verfügt mit einer hohen Säurestärke jedoch über eine gute elektrische Leitfähigkeit.³⁷ SLFB Zellen auf Basis von Methansulfonsäure und leicht löslichem Blei Methansulfonat $\text{Pb}((\text{CH}_3)\text{SO}_4)_2$ basieren auf den folgenden Reaktionen:

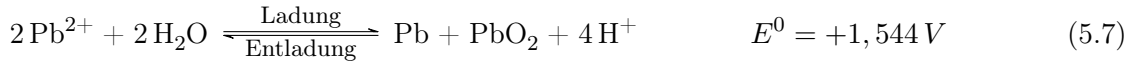
Neg. Elektrode :



Pos. Elektrode :



Gesamtreaktion :



Während der Ladereaktion scheidet sich auf der Anode eine Schicht aus elementarem Blei ab, während auf der Kathode eine Schicht aus PbO_2 aufgebaut wird. Eine Besonderheit der SLFB ist die starke Änderung der Elektrolytzusammensetzung über den gesamten Ladebereich. Dafür sind vor allem die zwei Protonen verantwortlich, die während der Ladung in die Lösung übergehen und so den pH-Wert des Elektrolyten stark beeinflussen. Durch die unterschiedliche Chemie, verglichen mit der klassischen Blei-Säure-Batterie und der Abwesenheit von unlöslichem Pb(II) -Sulfat lässt sich ein RFB-System mit den Vorteilen von einer Zelle mit nur einer ionischen Spezies wie der Vanadium-Redox-Batterie (vergleiche Abschnitt 4.4.2) mit den positiven Eigenschaften eines Hybridsystems wie dem Zink-Brom-RFB-System (vergleiche Abschnitt 4.4.3) kombinieren.

Die so erhaltene Zelle benötigt keine Ionenaustauscher-Membran, was enorme Vorteile gegenüber den meisten RFB bietet. Gegebenenfalls kann eine SLFB Zelle auch mit einer Ionenaustauscher-Membran aufgebaut werden, was eine Erhöhung der Zyklenfestigkeit bewirken kann³⁸ - Zellen ohne Separator weisen dabei jedoch einen deutlich vereinfachten Zellaufbau auf, was Kosten reduziert und zudem durch weniger Dichtfläche auch ein geringeres Risiko von Leckagen aufweist. Außerdem wird für dieses System nur eine Elektrolytpumpe und ein Elektrolytbehälter verbaut, was die Bau- und Betriebskosten sowie Fehleranfälligkeiten niedrig hält. Des Weiteren steigert sich die Energiedichte durch den Einsatz von einem einzigen Elektrolyten bis zu einem Faktor zwei, verglichen mit einem RFB-System, welches zwei verschiedene Elektrolyte für Anode und Kathode benötigt. Jedoch muss bei einem solchen Hybridsystem genau darauf geachtet werden, dass die Schichten äußerst gleichmäßig auf den Elektroden aufwachsen, auch bei hohen Stromdichten. Findet eine ungleichmäßige Abscheidung statt, kann dies durch Felderhöhungen an Spitzen oder Kanten zu einem verstärkten Aufwachsen und im Extremfall sogar zu Dendritenbildung führen. Dendriten

können eine Zelle kurzschließen und unter Umständen aufwändige Regenerationsmaßnahmen erfordern, um die Funktion wieder herzustellen.

6 Experimenteller Teil

Im Folgenden werden die verschiedenen Messmethoden, welche in dieser Arbeit verwendet werden, sowie die Versuchsparameter aufgeführt.

6.1 Testgeräte

6.1.1 Batterietester

Die Zyklisierung der Zellen wird mit einem Batterietester BT-G-501 der Firma Arbin Instruments und dem zugehörigen Testprogramm MITSPRO 4.0 durchgeführt. Der Batterietester verfügt über getrennte Strom- und Potentialleitungen, womit die Experimente in Vierleitermessung durchgeführt werden. Alle Messungen werden im „Medium-Range“ durchgeführt, in welchem der maximale Strom auf 1 A begrenzt wird.

6.1.2 Potentiostaten

Die CV-Messungen und die RDE-Messungen werden mit einem IM6 der Firma Zahner durchgeführt. Dafür wird für die CV eine Messzelle AMZ60 von Zahner verwendet mit einer aktiven Fläche von 9 cm^2 . Die RDE-Messungen werden mit einem RRDE-3A Rotating Disk Electrode Aparatus 1.2 der Firma ALS durchgeführt, wobei der Elektrolyt bei Raumtemperatur von $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ vermessen wird, ohne den Einsatz eines Temperiergerätes. Alle Experimente werden gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode RE-5B und eine Platin-Gegenelektrode der Firma ALS gemessen. Für die EIS-Messungen wird ein 1470E Impedanzspektrometer mit einer zugehörigen FRA-Einheit 1455A der Firma Solartron verwendet. Die Ansteuerung wird mit der Software Multistat durchgeführt und die Spektren mit der Software ZView, beide von Scribner Associates, ausgewertet.

6.1.3 Testzelle

Die Testzelle ist aus PMMA (Polymethylmethacrylat) gefertigt und die Reaktionskammer weist eine Dicke von 10 mm auf. Die Zellkammer ist zylindrisch aufgebaut und hat einen Durchmesser von 32 mm, was einer Fläche von ca. 8 cm^2 entspricht, mit jeweils einem Ein- und Auslass um 180° versetzt. Frischer Elektrolyt wird von unten eingelassen und oben aus der Zelle entnommen. Somit können allenfalls entstehende Gasblasen ungehindert aus der Zelle entweichen. Die Schlauchanschlüsse bestehen aus PP (Polypropylen) und werden mittels eines Gewindes in die Zelle verschraubt.

Als Elektroden werden verschiedene Materialien verwendet, welche in Form von Platten vorliegen. Diese werden auf beiden Seiten der Reaktionskammer angelegt und durch mechanischen Druck befestigt. Dazu verfügen alle Zellbestandteile an den äußeren Ecken über Bohrungen durch welche vier Schrauben mit passenden Muttern durch die gesamte Zelle verlaufen. Eine Aufnahme der verwendeten Testzelle ist in Abbildung 6.1 zu sehen.

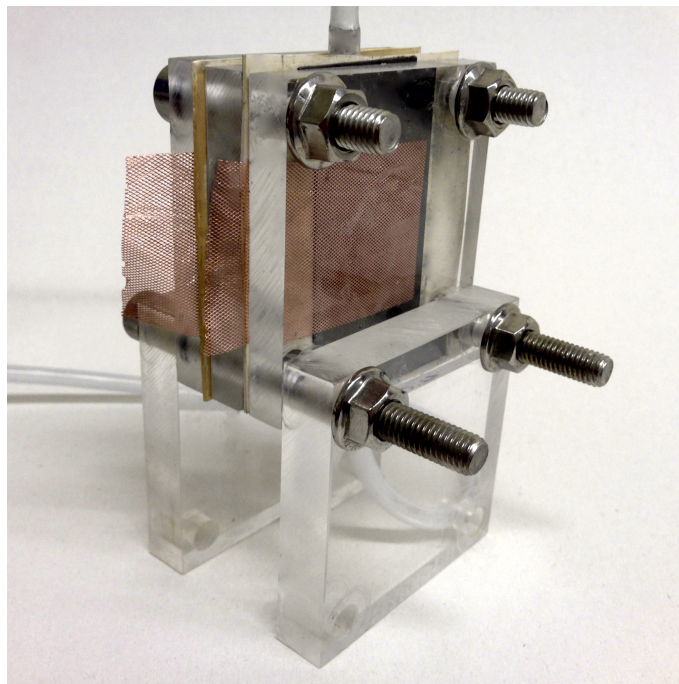


Abbildung 6.1: Aufnahme der Testzelle mit Anschlüssen für die Elektrolyt-Umwälzung, sowie den Kupfer-Stromabnehmern der Elektroden für den Anschluss an den Batterietester.

Zur Abdichtung der Zelle gegenüber dem Elektrolyten wird je Elektrode eine Dichtung aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) verwendet, die eine Aussparung in der Größe der Reaktionskammer aufweist. Die Dicke der Dichtmatte beträgt 1 mm. Im Verlauf der Experimente wird festgestellt, dass diese Anordnung gewisse Probleme bereitet und ein

Kriechen der aktiven Massen, die sich während dem Betrieb auf den Elektroden abscheiden, begünstigt. Durch dieses Kriechen wird in der Zelle durch einen direkten Kontakt der aktiven Massen ein Kurzschluss herbeigeführt, der ein weiteres Zyklieren unmöglich macht.

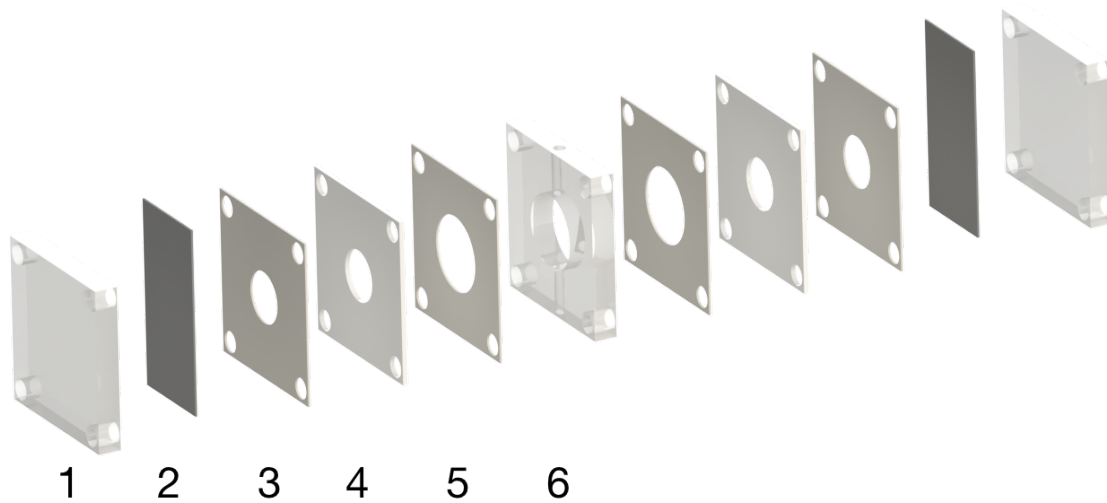


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einer verwendeten Testzelle mit Endplatten (1), Elektroden (2), Maskendichtung (3), Maske (4), Kammerdichtung (5) sowie der Reaktionskammer (6). Die Maske minimiert dabei die perpendikulare Zellfläche zu den Elektroden.

Durch eine Modifikation der Zelle wird die Problematik des Kriechens deutlich reduziert. Die modifizierte Zelle weist zusätzlich zu den Elektroden eine konzentrische Maske aus PP von 2 mm Stärke sowie eine passende Dichtung auf, welche die aktive Fläche der Elektroden verkleinert und gleichzeitig perpendikulare Oberflächen zu den Elektroden auf ein Minimum beschränkt. Ein Kriechen der aktivem Massen kann dann nicht mehr direkt über die Elektrolytkammer zur Gegenelektrode stattfinden, sondern wird am Übergang der Maske zum Elektrolytraum gestoppt. Die modifizierte Zelle hat somit eine reduzierte aktive Fläche von $4,8 \text{ cm}^2$. Dabei vergrößert sich der Elektrodenabstand um 3 mm pro Seite (Maske plus zusätzliche Dichtung) Eine schematische Darstellung der verwendeten Zelle inklusive Maske ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

6.2 Elektrolyt

Für alle Lösungen wird Reinstwasser aus einer Elga Berkefeld Mini-RO 10-15-EP-Anlage verwendet. Als Elektrolyt wird eine wässrige Blei-Methansulfonat-Lösung mit einem Überschuss an Säure verwendet. Die Konzentration an Pb(II) wird dabei auf 0,7 mol/l eingestellt und die Säurekonzentration beträgt 1,0 mol/l. Diese Konzentration wird von Wills et al. als optimal für den Betrieb einer SLFB angesehen.³⁹ Die Lösung für die Zellen 1 - 21 wird aus Pb(II)-Carbonat (Carl-Roth, 98 %) angesetzt, und mit Methansulfonsäure (Carl-Roth, 70 %) stöchiometrisch zum Methansulfonat umgesetzt. Anschließend wird die Lösung entsprechend sauer gestellt, verdünnt und unmittelbar verwendet. Für die Zellen 22 und 23 wird der Elektrolyt aus Blei-Methansulfonat Lösung (Sigma-Alrich, 50 %) hergestellt, welches auf die Konzentration von 0.7 mol/l verdünnt wird und anschließend mit Methansulfonsäure (Carl-Roth, 70 %) auf 1 mol/l sauer gestellt wird. Pro Versuch werden 150 ml frischer Elektrolyt eingesetzt, welcher der Zelle in einem Vorratsgefäß von 250 ml zur Verfügung gestellt wird. Dabei ist die Ansaugleitung im Vorratsgefäß leicht erhöht platziert, damit sich Partikel im Vorratsgefäß absetzen und nicht wieder von der Pumpe angesaugt werden. Das Volumen von 150 ml Lösung wird gewählt, damit sich während des Ladens der Batterie im Zyklusbetrieb weniger als 5 % des enthaltenen Pb^{2+} auf den beiden Elektroden abscheidet (1,45 mmol pro Elektrode der modifizierten Zelle bei 105 mmol Pb^{2+} in Lösung). Dadurch wird die Schwankung der Säurekonzentration zwischen den verschiedenen Ladezuständen niedrig gehalten und deren Einfluss auf die Abscheidung vermindert. Die Elektrolyt-Umwälzung erfolgt entweder mit einer Peristaltikpumpe der Firma Watson-Marlow (Typ 120U mit einem Pumpkopf 114DV) und einem Norprene-Schlauch mit 4,8 mm Innendurchmesser oder mit einer Membranpumpe der Firma KNF (Typ NF-10). Der Volumenstrom wird dabei auf einen Wert von 44 ml/Minute eingestellt

6.3 Elektrodenwahl

Ausgehend von den Ergebnissen von Meng *et al.*¹² werden aus einer Auswahl an Elektroden verschiedene Paare gebildet und an diesen Tests in Vollzellen (vergleiche Abschnitt 6.1.3) durchgeführt. Die Auswahl von Materialien ist im Folgenden dargestellt:

- Graphitische Bipolarplatte zur Verfügung gestellt vom Fraunhofer UMSICHT, basierend auf PP und Graphit.
- Graphitische Bipolarplatte Sigracell[®] TF6 von SGL Carbon SE.

- Graphitische Bipolarplatte Sigracet[®] PPG86 von SGL Carbon SE.
- Graphitplatte (Elektro-Graphit) 1 mm Dicke von Graphite Materials GmbH.
- Graphitische Bipolarplatte FU 4396 5 mm Dicke von Schunk Kohlenstofftechnik GmbH.
- Stahlplatte (AISI 304) 0,5 mm Dicke von Metacore GmbH.
- Graphitisiertes Filz Sigracell[®] GFD 4.6 EA von SGL Carbon SE, auf Schunk FU 4396 befestigt mittels elektrisch leitfähigem Kohlenstoffkleber „Leit-C nach Göcke“ der Firma Plano.
- Graphitisiertes Filz Sigracell[®] KFD 2.5 EA von SGL Carbon SE, auf Schunk FU 4396 befestigt mittels Kohlenstoffkleber Leit-C nach Göcke der Firma Plano.
- Messing-Blech CW508L (CuZn37) gewalzt oder hochglanzpoliert.

Da Bipolarplatten unter Umständen eine prozessbedingte Oberflächenversiegelung durch den verwendeten Kunststoff besitzen, werden die verwendeten Bipolarplatten vor dem Einsatz in der Zelle leicht angeraut und somit geringfügige Oberflächendefekte herbeigeführt. Damit wird die Anhaftung von aktiver Masse begünstigt. Dies geschieht durch nasses Anschleifen der Elektroden auf einem Struers LaboPol-1 mit einer 220er SiC-Schleifscheibe, wonach die Elektroden gründlich mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet wird. Anschließend werden die Zellen gemäß den in Abschnitt 6.8.1 genannten Parametern zyklisiert, bis die Zelle durch Kontakt der aktiven Massen kurzgeschlossen ist und eine weitere Zyklisierung unmöglich ist. Diese Kurzschlüsse lassen sich am einfachsten durch Auftragen der coulomb'schen Effizienzen gegen die Zyklenzahl darstellen. Findet ein Kurzschluss statt, bricht die coulomb'sche Effizienz plötzlich auf einen Wert von unter 0,7 ein - dieser Wert wird als Endpunkt der Zyklisierung definiert. Die Wahl des Elektrodenmaterials hat einen großen Einfluss auf die Zyklenfestigkeit der Zelle. Dabei ist es vor allem entscheidend, wie fest die abgeschiedenen aktiven Massen auf der Elektrode haften und in welcher Kristallform diese auf der Elektrode entstehen. Während einige Elektrodenmaterialien einen gleichmäßigen, fein kristallinen Aufbau der aktiven Masse begünstigen, findet auf anderen Materialien eine Abscheidung in dendritischer Form statt, welche durch lange, nadelförmige Kristalle in Richtung Gegenelektrode schneller zu einem Kurzschluss der Zelle führen können. Da die elektrochemisch aktive Oberfläche durch eine dreidimensionale Struktur enorm vergrößert werden kann, wird für einige Experimente auf die planaren Elektroden ein Stück graphitisiertes Filz (SGL Sigracell GFD 4.6 EA oder KFD 2.5 EA), wie es für die VRB eingesetzt wird (vergleiche Abschnitt 4.4.2) aufgebracht. Dies scheint vor allem sinnvoll, für die positive Seite, da diese Elektrodenreaktion in der SLFB laut diversen Literaturstellen sowie eigenen Messungen die problematischere ist.^{3;8;12;40}

6.4 Adhäsion

Da die Qualität der Adhäsion der aktiven Massen auf den Elektroden eine entscheidende Rolle spielt, werden verschiedene Elektroden diesbezüglich charakterisiert. Die Strombeaufschlagung für die Adhäsionsuntersuchungen wird mittels des ARBIN BT-G-501 Batterietesters durchgeführt. Dabei wird eine Stromdichte von 20 mA/cm^2 gewählt und die Kapazität mit 20 mAh/cm^2 konstant gehalten, was einer Ladung von 1 h entspricht. Da der Elektrolyt keine Umwälzung erfährt, wird ein 15 mm langer Magnetrührstab mit einem Durchmesser von 4,5 mm in die Zelle gegeben, um damit den Bedingungen in einer Flusszelle näher zu kommen. Das Volumen des Elektrolyten in der Halbzelle beträgt für alle Versuche 50 ml und die aktive Fläche 3 cm^2 , die Zusammensetzung des Elektrolyten $0,7 \text{ M Pb}((\text{CH}_3)\text{SO}_4)_2$ und $1,0 \text{ M MSA}$, ohne den Zusatz von Additiven.

Nach beendetem Versuch werden die Elektroden aus der Zelle ausgebaut, mit deionisiertem Wasser gespült, um jegliche Reste des Elektrolyts zu entfernen und getrocknet. Zur Charakterisierung wird ein Klebestreifen (Roti-Tape, Carl-Roth) auf die abgeschiedene Schicht aufgedrückt und wieder abgezogen. Es wird dabei folgende Skala definiert:

- (–) keine oder schlechte Adhäsion. Die abgeschiedene Schicht löst sich bereits beim Spülen mit deionisiertem Wasser.
- (+) mäßige Adhäsion. Die Schicht löst sich nicht beim Spülen, jedoch wird die gesamte Schicht mit dem Klebestreifen abgezogen.
- (++) gute Adhäsion. Die Schicht verbleibt nach Abziehen des Klebestreifens auf der Elektrode, lässt sich jedoch mit $0,1 \mu\text{m}$ Alumina-Polierpaste abtragen.
- (+++) sehr gute Adhäsion. Die Schicht lässt sich nicht mit $0,1 \mu\text{m}$ Alumina-Polierpaste entfernen, jedoch mit SiC-Schleifpapier oder verbleibt sogar dann noch auf der Elektrode.

Bevor die abgeschiedenen Schichten jedoch bezüglich deren Adhäsion charakterisiert werden, wird die Stromausbeute berechnet. Dies erfolgt nach Formel 2.12 und daraus lassen sich Schlüsse ziehen, wie hoch die Effizienz der Abscheidung der aktiven Massen auf den jeweiligen Substraten ist. Eine niedrige Effizienz lässt dabei auf parasitäre Reaktionen, wie z.B. die Freisetzung von Sauerstoff (engl. *Oxygen Evolution Reaction* - OER) oder Wasserstoff (engl. *Hydrogen Evolution Reaction* - HER) durch Elektrolyse schließen, eine Reaktion, die durch hohe Potentiale an den Elektroden begünstigt werden kann.

6.5 Additive

Die Abscheidung einer Schicht aktiver Masse in einer Hybrid-RFB ist sehr eng mit den Prozessen der Galvanotechnik verwandt. Verschiedene Parameter haben einen großen Einfluss auf die Struktur und die Gleichmäßigkeit der abgeschiedenen Schicht. Neben einem optimierten Zelldesign, einer ausreichenden Elektrolytbewegung und einer angepassten Stromdichte, lässt sich die Qualität der abgeschiedenen Schichten durch den Zusatz von Additiven stark beeinflussen. Diese Additive sind prozessspezifisch und es existiert eine weite Palette von verschiedenen Additiven für die jeweiligen Schichten.

So können verschiedenste Additive für eine gleichmäßige Bleidioxidschicht auf der positiven Seite eingesetzt werden. Das Hauptproblem der Bleidioxidschicht besteht darin, dass die Schichten relativ hart und spröde sind, weshalb sie zum Teil Haftungsprobleme auf den Substraten aufweisen. Um diese Probleme zu mindern, sollte die Schicht möglichst homogen, gleichmäßig dick und ohne Risse abgeschieden werden. Dafür werden folgende Additive, welche aus der Literatur bekannt sind, untersucht:

- Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) & Myristyltrimethylammoniumbromid (MTAB) - Diese quaternären Ammoniumverbindungen können für ein gleichmäßiges Wachstum von Bleidioxid-Schichten sorgen. Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 0,1 g/l.⁴¹
- Igepal® - Dieses Tensid wird in einem US-Patent von John C. Grigger erwähnt. Es setzt die Oberflächenspannung bzw. die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herab und sorgt damit für eine glänzende Schicht. Typische Mengen liegen bei ca. 1,5 g/l.⁴²
- NaF hat sich bewährt, eine gleichmäßige Schicht von Bleidioxid zu unterstützen. Es wird dem Elektrolyt in einer Konzentration von 2,52 g/l zugesetzt.¹³

Auch für die negative Elektrode kommen diverse Additive in Frage. Da Blei ein Metall mit einer weiten Verbreitung ist, wurde die Abscheidung von Blei aus sauren Lösungen schon lange sehr intensiv untersucht. Blei scheidet sich aus wässrigen Lösungen bisweilen in einer stark dendritischen Form ab, insbesondere an Orten mit hoher lokaler Stromdichte, wie an Kanten von Elektroden. Um diese Effekte zu verhindern, sind eine Reihe von organischen Zusätzen bekannt, welche eine kleinere Korngröße der abgeschiedenen Schicht bewirken, wenn sie in ausreichender Konzentration vorhanden sind. In dieser Arbeit wird aus folgenden Additiven für die Bleiseite ausgewählt:

- PEG - Polyethylenglykol wird in der Galvanik erfolgreich zur Verhinderung dendritischer Strukturen eingesetzt.⁴³ In diesem Fall wird PEG mit einer Kettenlänge von 200 und einer Konzentration von 250 mg/l gewählt, bezogen von der Carl-Roth GmbH + Co KG.
- Lignin - Wird zum Teil in Bleibatterien zur Verhinderung von Dendriten eingesetzt. Auch in der SLFB hat es sich als wirksames Additive gegen Denriten erwiesen.⁶ Es wird eine Konzentration von 1 g/l gewählt,bezogen von der Carl-Roth GmbH + Co KG.
- Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)-Kationen haben sich bewährt, um sehr gleichmäßige Schichten von Blei aus methansulfonsaurer Lösung abzuscheiden.^{7;18} Es wird entweder als Chlorid oder als Tosylat mit einer Konzentration von 2,28 g/l eingesetzt, bezogen von Merck.
- Baypure[®] CX & Baypure[®] DSP werden als Spreizmittel in Blei-Säure-Batterien verwendet. Dadurch wird ein gleichmäßiges Kristallwachstum forciert und größere monokristalline Ansammlungen, welche in der Folge Dendriten ausbilden können, verhindert. Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 1 - 4 g/l.⁴⁴ Baypure[®] CX ist eine 35 %ige wässrige Lösung und DSP ein Polymer, welches sich durch Hydrolyse nur sehr langsam im Elektrolyt löst und im Überschuss zugegeben wird. Es wird bezogen von der Kurt Obermeier GmbH & Co KG
- Vanisperse-A & Vanisperse HT-1 werden als Spreizmittel eingesetzt. Es handelt sich dabei um chemisch modifiziertes Lignin, welches speziell für den Einsatz in Blei-Säure-Batterien von der Firma Borregaard LignoTech in Norwegen hergestellt wird. Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 100 mg/l. Muster wurden von Borregaard zur Verfügung gestellt.
- Microfab SN 300-RA & Microfab SN 300-RB sind galvanische Additive der Firma Enthone welche in der Industrie zur Glanzabscheidung von Blei und Zinn aus methansulfonsaurer Lösung verwendet werden. Vorzugsweise sollte eher RA zum Einsatz kommen, da RB Blei stark inhibiert. In der Praxis wird ein Gemisch aus beiden eingesetzt. Typischerweise wird RA in Konzentrationen von 10 - 20 ml/l und RB von 4 - 12 ml/l eingesetzt.¹⁷
- Stannostar Additive N ist ein Additiv für Mattprozesse mit Chlorid der Firma Enthone. Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 30 - 40 ml/l.¹⁷
- Stannostar GMB Brightener ist ein Additiv der Firma Enthone auf Basis von Additive

N, aber mit Brightener (Glanzprozess). Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 30 - 40 ml/l.¹⁷

- Stannostar GMM Smoothing ist ein Additiv für Mattprozesse der Firma Enthone. Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 30 - 40 ml/l.¹⁷
- Stannostar HMB Brightener - Additiv auf Basis von Additive N der Firma Enthone, aber mit Brightener und Chlorid (Glanzprozess). Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 30 - 40 ml/l.¹⁷
- Stannostar HMM-1000 ist ein Additiv auf Basis von quarternären Ammoniumverbindungen der Firma Enthone, mit erhöhter Stabilität aber größerer Streuung. Typische Konzentrationen liegen im Bereich von 70 ml/l.¹⁷

Die Eigenschaften der Additive werden mittels einer Standard 250 ml Hull-Zelle der Firma Schlötter charakterisiert. Als Stromquelle dient dafür ein Labornetzteil Economy Line LNG 16-6 der Firma Heinzinger. Zum Teil wird der Elektrolyt in der Hull-Zelle mittels eines Magnetrührstabs gerührt. In zwei verschiedenen Experimenten werden für die Bleiseite 5 A und für die Bleidioxidseite 3 A angelegt. Als Hull-Zellenbleche werden für die Abscheidung von Bleidioxid Bandstahl (verzinkt) der Firma Schlötter verwendet, wobei die Verzinkung zuvor in salzsaurer Lösung entfernt wird. Die Abscheidung findet also auf dem blanken Stahl statt. Für die Abscheidung von Blei werden hochglanzpolierte Messingbleche aus CW508L (CuZn37) verwendet. Für die Bleiabscheidung ist vor allem interessant, wie sich der Einfluss verschiedener Additive bezüglich der Abscheidung als kompakte, glänzende Schicht ohne dendritische Erscheinungen verhält. Für die Bleidioxid-Seite wird vor allem der Einfluss der Additive bezüglich der Haftung auf dem Substrat untersucht. Die Auswertung erfolgt mit einem Hull-Zellen-Stromdichtenindex nach DIN 50957, wobei die höchste Stromdichte mit einer gleichmäßigen, nicht abblätternden Schicht für die positive Seite und mit einer glänzenden, dendritenfreien Abscheidung für die negative Seite ermittelt wird.

6.6 RDE-Messungen

Die RDE-Messungen werden an einer „DRE-DAS disk assembly“-Scheibenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff der Firma ALS durchgeführt. Der Durchmesser der Elektrode beträgt 4 mm, was einer aktiven Fläche von $0,126 \text{ cm}^2$ entspricht. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht der Firma ALS und alle Potentiale werden gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode RE-1B der Firma ALS gemessen. Die Arbeits-Elektrode wird vor jeder Messung mit einem

Polier-Kit MF-2060 der Firma BASi poliert. Als Rotationsraten werden 400, 900, 1600 und 2500 Umdrehungen pro Minute gewählt und als Vorschubgeschwindigkeit werden 50 mV/s eingestellt. Als Elektrolyt wird eine verringerte Bleikonzentration von 7 mM $\text{Pb}((\text{CH}_3)\text{SO}_4)_2$ in 1,0 M MSA verwendet, um die Potentiale der Abscheidungsreaktionen besser auflösen zu können. Die Testzelle wird nicht extern temperiert - es werden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor jeder Messung wurde die Zelle mit einem Strom aus Stickstoff gespült, um Sauerstoff aus der Lösung auszutreiben.

6.7 Zyklische Voltammetrie

Die zyklischen Voltammogramme für die verschiedenen Elektrodenmaterialien werden mit der Messzelle AMZ60 der Firma Zahner aufgenommen. Dabei wird allerdings die aktive Fläche reduziert, um die fließenden Ströme am Potentiostaten zu reduzieren. Hierfür wird eine 1 mm Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) Matte verwendet, welche die Elektrode maskiert und lediglich einen kreisrunden Ausschnitt von $0,2 \text{ cm}^2$ direkt gegenüber der Gegenelektrode freigibt. Der Elektrolyt in der Zelle wird vor jeder Messung mit einem Strom Stickstoff gespült, um Sauerstoff auszutreiben. Die Messungen werden mit 10, 20 und 50 mV/s durchgeführt und vermessen werden folgende Elektroden (vergleiche Abschnitt 6.3):

- Glasartiger Kohlenstoff
- Messing
- SGL GFD 4.6 EA, auf Schunk FU 4396

Da eine gewisse Restunsicherheit bezüglich des Kupfergehalts in der Messingelektrode und der Beständigkeit in MSA besteht, wird dem Elektrolyten (7 mM Pb in 1 M MSA) für einige Experimente Kupfer in einer Konzentration von 10 mM als CuSO_4 zugesetzt, um dessen Reduktions- und Oxidationspotentiale experimentell im Vergleich zu Blei zu bestimmen.

6.8 Vollzellen-Experimente

In Tabelle 6.1 sind die Vollzellen-Experimente dargestellt. Als Testzelle wird dabei entweder die ursprüngliche Testzelle mit 8 cm^2 aktiver Fläche ohne Maskierung oder die modifizierte Testzelle mit Maske und der daraus resultierenden $3,8 \text{ cm}^2$ aktiver Fläche, verwendet. In der Tabelle ist dabei nicht die aktive Fläche vermerkt, sondern lediglich ob die Zelle mit Maske

oder ohne betrieben wird. Die Begriffe Anode und Kathode beziehen sich bei den Zellen auf die Entladereaktion. Somit ist die Anode die negative Elektrode auf welcher Pb abgeschieden wird, und die Kathode die positive Elektrode, auf welcher sich PbO_2 abscheidet.

Tabelle 6.1: Zellparameter der Vollzellen-Experimente.

Exp. Nr.	Maske	Anode	Additiv	Kathode	Stromdichte [mA/cm ²]	Oberflächen- modifikation [V]	Zyklen
1	-	Graphit ^A	-	Graphit ^A	20	-	3
2	-	Graphit ^B	-	Graphit ^B	20	-	1
3	-	Graphit ^C	-	Graphit ^C	20	-	5
4	-	Graphit ^C	-	Graphit ^C	20	-	7
5	-	Graphit ^D	-	Graphit ^D	20	-	14
6	-	Graphit ^E	-	Graphit ^E	20	-	4
8	+	Graphit ^E	-	Graphit ^E	20	-	86
9	+	AISI 304	-	AISI 304	20	-	1
10	+	AISI 304	PEG ^F	Graphit ^E	20	-	60
11	+	AISI 304	PEG ^F	Graphit ^E	40	-	4
12	+	AISI 304	PEG ^F	Graphit ^E	30	-	49
13	+	Kupfer	PEG ^F	Nickel	20	-	17
14	+	Graphit ^D	PEG ^F	Nickel	20	-	24
15	+	AISI 304	PEG ^F	Graphit ^E	20	1,975	44
16	+	Graphit ^E	-	Graphit ^E	20	1,975	50 ^G
17	+	AISI 304	-	Graphit ^E	20	2,0	96
18	+	Graphit ^E	-	Graphit ^E	20	2,0	49
19	+	Graphit ^E	-	Graphit ^E	20	-	-
20	+	Graphit ^E	-	Graphit ^E	20	1,975	52
21	+	AISI 304	-	Graphit ^E	20	1,975	71

^ABipolarplatte bereitgestellt vom Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen;^BTF6;^CPPG86;^DGraphite Materials;^EFU 4396;^FKettenlänge = 200, Konzentration = 250 mg/l;^GExperiment wurde gestoppt, um die Abscheidungen zu analysieren;

Materialbezeichnungen und Hersteller vergleiche Kapitel 6.3, Elektrodenwahl.

6.8.1 Zyklenversuche

Für Zyklenversuche werden die Zellen galvanostatisch bei einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 im Lade-, sowie auch im Entladehalbzyklus betrieben. Dabei wird die Zelle über eine Stunde geladen (20 mAh/cm^2) und anschließend bis zu einer Entladeschlussspannung von $1,1 \text{ V}$ entladen. Zum Bestimmen des Einflusses der Stromdichte werden gewisse Zellen bei erhöhter Stromdichte zyklisiert. Es wird dabei die zugeführte Kapazität überwacht, sodass die verschiedenen Zellen mit jeweils der gleichen Kapazität geladen werden, um eine identische Schichtdicke der aktiven Massen zu erhalten. Dies erlaubt die Werte direkt miteinander zu vergleichen. Für die Experimente 15 - 18, 20 und 21, bei denen zu Beginn des Zyklenversuchs eine elektrochemische Oberflächenmodifikation der Elektroden durchgeführt wird, ist der Entladevorgang zusätzlich zu den $1,1 \text{ V}$ Entladeschlussspannung auf maximal 99 % der jeweils geladenen Kapazität beschränkt. Dies entspricht einer maximalen Entladekapazität von $19,8 \text{ mAh/cm}^2$. Diese Limitierung dient dazu die im ersten Schritt aufgebrachte Oberflächenmodifikation der Elektrode für das weitere Zyklisieren zu erhalten und nicht direkt während der ersten Entladevorgänge wieder durch eine komplette Entladung zu zerstören. Dieses Kriterium wird für spätere Versuche (ab Zelle 22) nicht mehr verwendet, da sich herausstellt, dass sich die coulomb'schen Effizienzen während der ersten zehn Zyklen in einem Bereich von ca. 0,7 bis 0,9 bewegen und daher nicht mit einer vollständigen Entladung der Oberflächenmodifikation gerechnet werden muss (vergleiche Abbildung 7.24 in Abschnitt 7.4). Während der Ladehalbzyklen ist im Testprogramm immer ein zusätzliches Abbruchkriterium bei $2,3 \text{ V}$ gesetzt, um eine mögliche starke Wasserstoffbildung durch Elektrolyse zu verhindern.

6.8.2 Transienten

Für verschiedene Elektrodenpaare werden zusätzlich zu den galvanostatischen Zyklenversuchen auch potentiostatische Messungen durchgeführt. Diese Messungen finden jeweils zu Beginn der Zyklisierung, vor dem ersten Zyklus an den Elektroden statt, welche zu diesem Zeitpunkt noch keine elektrochemische Abscheidung erfahren haben. Der sprunghafte Anstieg des Potentials bewirkt eine Art elektrochemischen Einschwingvorgang, als Impulsantwort wird eine sogenannte Transiente erhalten. Dieses Antwortsignal wird in einer SLFB Zelle mit einer charakteristischen Peakform erhalten. Das heißt, das Signal erfährt einen deutlichen Anstieg bis zu einem bestimmten Strom, gefolgt von einem Wiederabfall des Stromflusses. Im Anschluss an den Signalpeak stellt sich ein konstanter Stromfluss ein. Anhand dieser Transienten können verschiedene Informationen über die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden erhalten werden. Dabei ist in diesem Fall vor allem die Art der

Schichtbildung der aktiven Massen auf den Elektroden von Interesse. Informationen über die Schichtbildung werden über die Peakform, also die Parameter Peakhöhe (Stromdichte) und Peakbreite (Zeit) sowie die Peak-Position (Zeitdauer nach Beaufschlagung) ausgewertet.

Dabei wird die Stromantwort in folgende Bereiche unterteilt:

- **Unmittelbar**
Der Peak ist schmal und die Antwort erfolgt binnen weniger als zwei Minuten nach Beaufschlagung.
- **Progressiv**
Der Peak ist breiter und die Antwort erfolgt nach mehr als zwei Minuten nach Beaufschlagung.
- **Faradayisch**
Kein Peak sondern ein konstanter Stromwert nach erfolgter Schichtbildung. Dieser Gleichgewichtszustand ist in der Regel nach ca. 30 Minuten erreicht.

Die Transienten wurden für die Werte 1,8 V, 1,9 V, 1,95 V, 1,975 V und 2,0 V gemessen und gegen die Zeit aufgetragen.

6.9 Langzeit-Vollzellenexperimente

Die aus den Experimenten 1 - 21 gezogenen Schlüsse werden in zwei weiteren Versuchszellen (Zelle 22 und Zelle 23) umgesetzt. Dabei ist Zelle 22 auf eine möglichst hohe Zyklenstabilität ausgerichtet und Zelle 23 wird mit einer vergrößerten aktiven Fläche (Hochskalierung) aufgebaut. Beide Zellen werden mit nachfolgenden Parametern betrieben:

Elektrolyt Als Elektrolyt wird eine 0,7 M Pb / 1,0 M MSA Lösung mit 5 mM HDTMA Tosylat sowie 60 mM NaF als Additive zum Elektrolyt verwendet. Dadurch soll die Dendritenbildung von Blei auf ein Minimum reduziert werden sowie die Anhaftung von Bleidioxid deutlich verbessert werden.

Zyklisierung Die Zellen werden mit einer konstanten Stromdichte von 40 mA/cm^2 sowohl für die Ladung als auch für die Entladung zyklisiert. Das Ladeschlusskriterium eines jeden Zyklus wird durch die erreichte Kapazität von 20 mAh/cm^2 bestimmt und das Entladeschlusskriterium durch das Erreichen eines Potentials von 1,1 V.

Konditionierung Die Zellen werden mit einer initialen elektrochemischen Oberflächenmodifikation bei 2,0 V über zwei Schritte konditioniert. Der erste Schritt hält das Potential während 30 Minuten oder bis zu einer maximalen Kapazität von 7,9 mAh/cm². Nach einer Pause von 5 Minuten zur erneuten Einstellung eines Gleichgewichts wird in einem zweiten Schritt das Potential von wiederum 2,0 V gehalten bis eine Gesamtkapazität von 13,2 mAh/cm² erreicht ist. Damit ist die Schicht erfahrungsgemäß ausreichend bedeckt für einen homogenen weiteren Schichtaufbau.

Stripping Die Zellen werden in regelmäßigen Abständen durch ein Stripping regeneriert. Diese Regeneration wird durch das Testprogramm regelmäßig alle 100 Zyklen nach dem Entladeschritt bei Erreichen des Potentials von 1,1 V durchgeführt. Dafür wird das Entladeschlusspotential gehalten bis ein Strom $\leq 2,6$ mA/cm² fließt. Danach wird das Potential für Zelle 22 in einem weiteren Schritt bei 0,5 V gehalten bis ein Strom $\leq 2,6$ mA/cm² fließt. Aufgrund der Messingelektrode in Zelle 23 wird dort auf diesen Schritt verzichtet. Zu diesem Zeitpunkt wird die Zelle als vollständig entladen betrachtet und es wird angenommen, dass sich die Elektroden wieder im ursprünglichen Zustand von vor der Zyklisierung befinden. Anschließend kann die Zyklisierung weiter fortgeführt werden, beginnend mit einer neuen Obeflächenkonditionierung gemäß obengenannten Parametern.

6.9.1 Erhöhte Zyklenstabilität

Zellaufbau Zelle 22 wird mit dem in Abschnitt 6.1.3 favorisierten Versuchsaufbau mit Maske für die beiden aktiven Massen realisiert. Dabei wird für die negative Elektrode ein Stück Hartblei (Typ HO-MS der Accumulatorenwerke HOPPECKE Carl Zoellner & Sohn GmbH, legiert mit Sn, Sb und Bi) eingesetzt. Die Intention dabei ist, für die negative Seite eine bestmögliche Haftung des Substrates zu ermöglichen. Für die positive Elektrode wird ein kreisrundes Stück Sigracell® GFD 4.6 EA mit einem Durchmesser von 22 mm verwendet. Dieses wird auf die graphitische Elektrode (FU 4396) mittels Leit-C Kleber aufgebracht. Dadurch wird eine vergleichsweise große aktive Fläche für die limitierende Bleidioxid-Abscheidung zur Verfügung gestellt. Durch die Dicke des Filzes von 4,6 mm und die Verwendung der Maske (2 mm) sowie eine Dichtung (1 mm) ragt die positive Elektrode ungefähr 1,6 mm in den Zell-Raum hinein. Durch diese Anordnung wird erwartet, dass das Kriechen der aktiven Masse stark inhibiert wird, da keine perpendicularen Flächen zur Gegenelektrode direkt mit der Filz-Elektrode in Verbindung stehen. Der Elektrolyt wird mit einer KNF NF-10 Membranpumpe mit einem Volumenstrom von 44 ml/Minute umgewälzt.

6.9.2 Hochskalieren der Zellfläche

Da die Laborzellen lediglich eine aktive Fläche von $3,8\text{ cm}^2$ aufweisen, wird Zelle 23 konstruiert und aus Polycarbonat gefräst. Diese Zelle weist eine aktive Fläche von $19,6\text{ cm}^2$, was ca. dem Faktor fünf gegenüber den vorherigen Zellen entspricht. Sie ist schematisch in Abbildung 6.3 dargestellt.

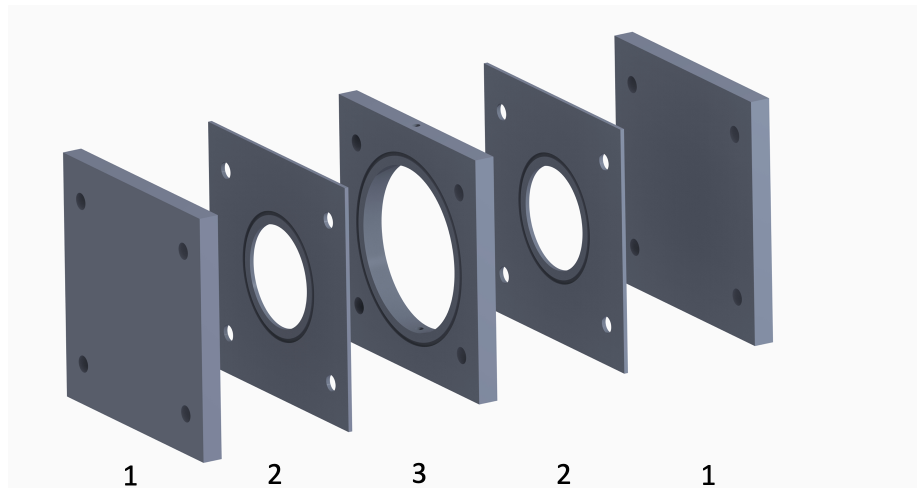


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung einer verwendeten Testzelle mit einer aktiven Fläche von $19,6\text{ cm}^2$. Von außen nach innen sind die Endplatten(1), Masken(2) und die Reaktionskammer(3) dargestellt. Die Elektroden werden zwischen Masken und Endplatten positioniert.

Zellaufbau Die Zelle wird analog dem in Abschnitt 6.1.3 dargestellten Versuchsaufbau mit Maske für die beiden aktiven Massen realisiert. Dabei wird für die negative Elektrode ein Messingblech CW508L (CuZn37) verwendet, da eine Hartblei-Elektrode für diesen Aufbau nicht hinreichend abzudichten ist. Für die positive Elektrode wird wiederum ein kreisrundes Stück Sigracell® GFD 4.6 EA mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Durch die Dicke des Filzes von 4,6 mm und die Verwendung der Maske (2 mm) sowie eine Dichtung (1 mm) ragt die positive Elektrode wiederum ungefähr 1,6 mm in den Zell-Raum hinein. Der Elektrolyt wird mit einer KNF NFB-30 Membranpumpe umgewälzt mit einem Volumenstrom von 225 ml/Minute.

6.10 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)-Messungen werden an Zelle 22 während des Zyklensbetriebs und unter normalen Fließbedingungen durchgeführt, ohne die Pumpe zu stoppen. Als Arbeitselektrode wird die Blei-Elektrode gewählt, als Gegenelektrode die Bleidioxid-Elektrode. Es wird auf die Verwendung einer gesonderten Referenzelektrode verzichtet. Die Messungen werden zu bestimmten Zeitpunkten im Zyklensbetrieb durchgeführt, um verschiedene Zustände der Zelle zu vermessen. Hierfür wird die Zyklisierung des Batterietesters zu den gewünschten Zeitpunkten jeweils kurz unterbrochen, die Leitungen des Batterietesters abgeklemmt und diejenigen des Potentiostaten angeschlossen. Dann wird die EIS-Messung durchgeführt. Nach beendeter EIS-Messung werden jeweils die Anschlüsse wieder getauscht und die Zyklisierung vom vorherigen Punkt weitergeführt. Auf diese Weise kann die Zelle z.B. kurz nach Beginn der Entladung (niedrige Entladetiefe), kurz vor Ende der Entladung (hohe Entladetiefe) sowie während verschiedener Zyklen kurz vor dem Stripping oder kurz danach vermessen werden. Zur besseren Vergleichbarkeit werden nur Spektren während dem Entladevorgang der Zelle ausgewertet. Dadurch kann sowohl der Vergleich zwischen den verschiedenen Ladezuständen, als auch zwischen den verschiedenen Zyklen erhalten werden. Für den Vergleich der Ladezustände wird Zyklus 593 gewählt, da zu diesem Zeitpunkt der fortgeschrittenen Zyklisierung davon ausgegangen werden kann, dass sich die Zelle in einem stabilen Zustand befindet und keine Artefakte der Konditionierung zu Beginn des Zyklensbetriebs mehr messbar sind. Die EIS-Messungen werden nach jeweils zwei Minuten und 29 Minuten im Entladebetrieb durchgeführt. Zum Vergleich der Spektren kurz vor und nach dem Stripping werden die Spektren von Zyklus 593 nach zwei Minuten Entladung und Zyklus 602 nach zwei Minuten Entladung gewählt. Der Frequenzbereich wird von 100 mHz bis 1 MHz eingegrenzt, da dieser Bereich für die Zelle am aufschlussreichsten ist. Die Spektren werden mit einer Amplitude von 10 mV gegen Klemmspannung aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe des Nyquist Diagramms in der Software ZView.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Zyklenanalyse

Um die Zyklen einer SLFB-Vollzelle zu untersuchen werden die Strom- und Spannungsverläufe während der Ladung und Entladung der Zelle im Zyklendiagramm dargestellt. Für dieses Zyklendiagramm ergibt sich schon während der ersten Zyklen ein charakteristisches Bild. Ein wiederkehrendes Merkmal dabei ist, dass sich die Halbzyklen für die Ladung bei konstanter Stromdichte über die Zeit der Zyklisierung charakteristisch verändern. Während des ersten Zyklus findet die Ladung über den gesamten Ladevorgang bei einem Potential von ca. 2,1 V statt. Schon ab dem zweiten Zyklus jedoch nimmt diese Ladekurve eine veränderte Form an, bei welcher die Ladung zu Beginn des Vorgangs bei ca. 1,85 V beginnt und danach langsam auf das höhere Potential des ersten Zyklus ansteigt. Dies ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Zyklenzahl, wie später in diesem Abschnitt beim Vergleich einzelner Zyklen gezeigt wird. Eine weitere Charakteristik von SLFB-Zellen wird ersichtlich, wenn die coulomb'schen Effizienzen (Formel 2.13) eines jeden Zyklus gegen die Zyklenzahl aufgetragen wird (Abbildung 7.2). Werte über 1 sind dabei auf eine unvollständige Entladung vorheriger Zyklen zurückzuführen. Nachfolgend sind drei charakteristische Regionen von Kurven der coulomb'schen Effizienz über die Zyklenzahl, wie sie von SLFB-Zellen erhalten werden, erklärt.

7.1.1 α -Region

Die erste Region der Zyklen einer SLFB-Zelle wird hier als α -Region bezeichnet, welche für SLFB-Zellen charakteristisch ist.¹² In diesem Bereich bis ungefähr zehn Zyklen erfährt die coulomb'sche Effizienz der Zelle eine kontinuierliche Abnahme vom anfänglichen Wert. Dies lässt sich am besten anhand der kumulierten coulomb'schen Effizienzen darstellen, die einen Vergleich wesentlich vereinfachen. In Abbildung 7.3 sind die kumulierten coulomb'schen Effizienzen ausgewählter Zellen aufgetragen, wobei die α -Region deutlich erkennbar ist.

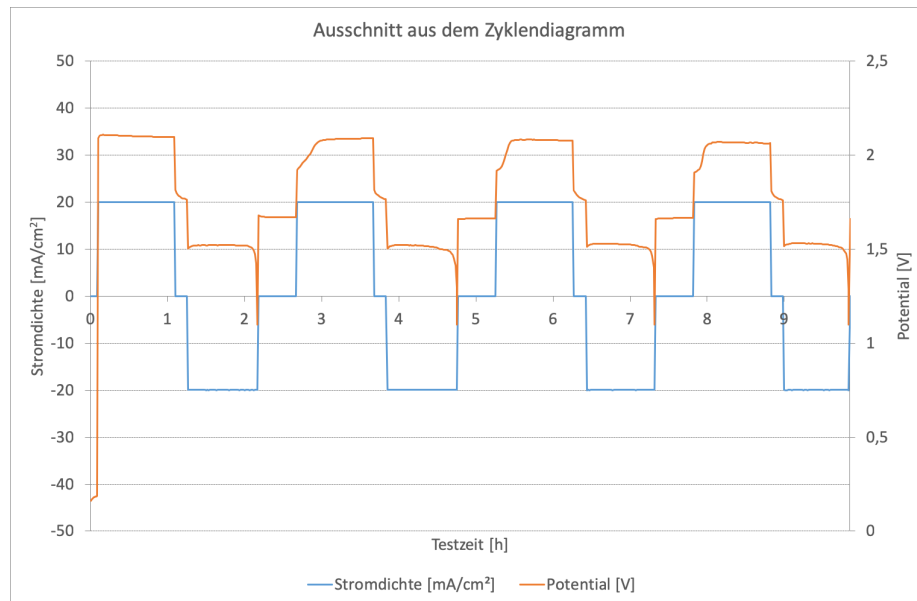


Abbildung 7.1: Ausschnitt aus dem Zyklendiagramm von Zelle 8. Dabei ist der charakteristische Ladeverlauf einer SLFB Zelle erkennbar.

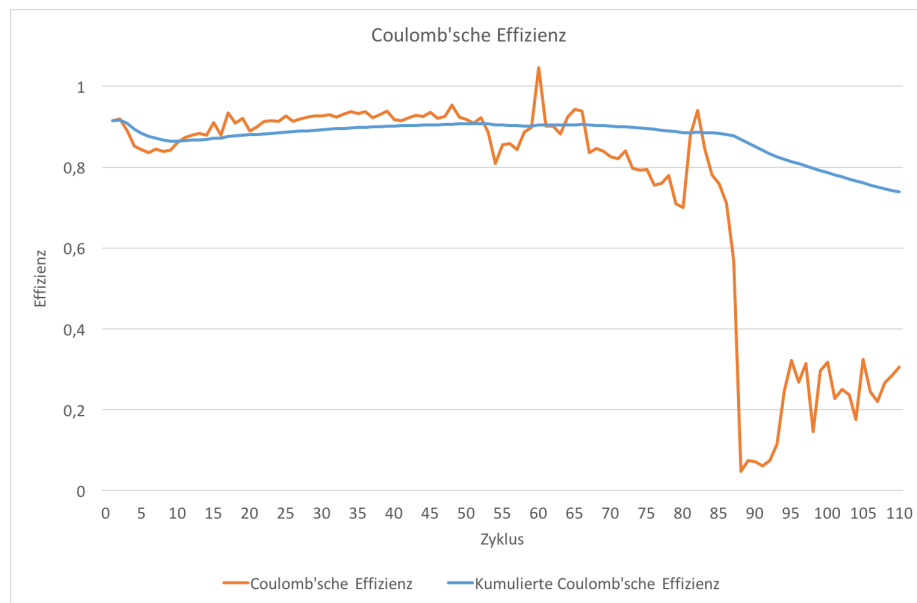


Abbildung 7.2: Coulomb'sche Effizienzen sowie die kumulierten coulomb'schen Effizienzen der einzelnen Zyklen einer SLFB Zelle (Zelle 8 Graphit // MSA+Pb // Graphit) aufgetragen gegen die Zyklenzahl. Werte über 1 resultieren aus unvollständigen Entladungen vorhergehender Zyklen.

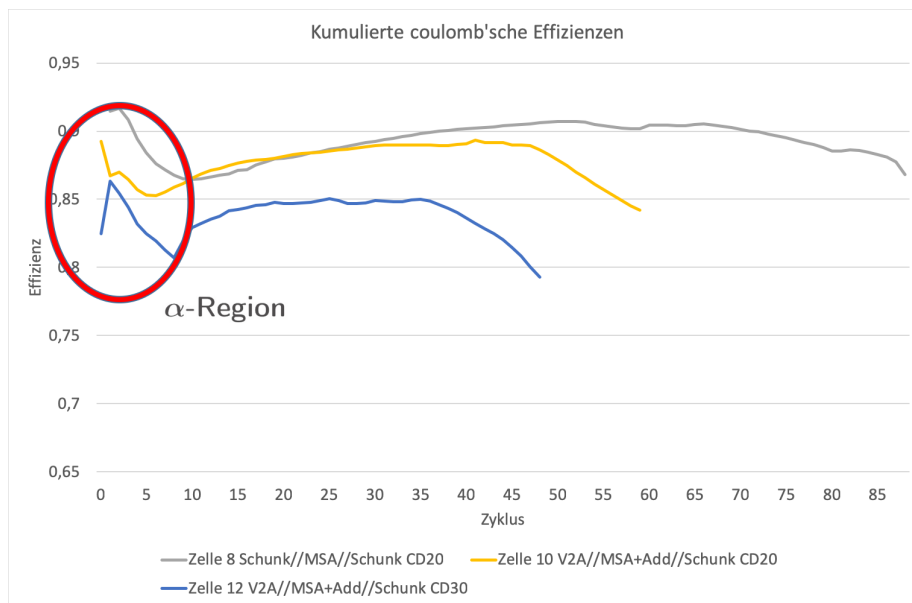


Abbildung 7.3: Kumulierte coulomb'sche Effizienzen ausgewählter SLFB Zellen aufgetragen gegen die Zyklenzahl mit Hervorhebung der α -Region.

7.1.2 Steigung und Plateau

Nachdem am Ende der α -Region ein Minimum der coulomb'schen Effizienz erreicht wurde, beginnt diese bis zu einem Maximalwert wieder leicht zu steigen. Ist dieser Wert erreicht, stabilisiert sich die Zelle und es wird ein Plateau erreicht, das über einen längeren Zeitraum sehr flach verläuft. Das Plateau stellt sich je nach Zelle nach ungefähr 30 Zyklen ein. Zu diesem Zeitpunkt läuft die Zelle mit der höchsten coulomb'schen Effizienz und zyklisiert konstant mit durchaus hohen Effizienzen von bis zu 0,9 oder höher. Die Plateauregion ist ein Schlüsselindiz für die Stabilität der SLFB-Zelle. Dabei gilt, je länger die Plateauregion einer SLFB-Zelle gehalten wird, desto stabiler läuft diese. Eine Erniedrigung der Effizienzen kündigt das Versagen der Zelle an.

7.1.3 Zellversagen

Nach einer gewissen Zeit im konstanten Zyklenbetrieb beginnt die coulomb'sche Effizienz zu sinken. Dieser Prozess ist bislang nicht aufzuhalten und findet mit einem zellcharakteristischen Gefälle statt. Die genauen Ursachen dieses Phänomens sind noch ungeklärt. Sinken die coulomb'schen Effizienzen auf Werte von unter 0,7 wird der Versuch gestoppt. Meistens folgt diesem Gefälle der coulomb'schen Effizienz unmittelbar ein plötzlicher Zusammenbruch (Kurzschluss) der Zelle, was sich in Effizienzen im Bereich von 0,25 manifes-

tiert (zu sehen in Abbildung 7.2). Kurzschlüsse sind jedoch durch die Neigung von Blei zu dendritischem Wachstum willkürlich und sollten daher unbedingt getrennt von der sinkenden coulomb'schen Effizienz betrachtet werden. Es lässt sich also ausschließlich durch den Verlauf der Effizienzen auf die Zyklenstabilität einer Zelle schließen.

7.1.4 Vergleich einzelner Zyklen

Am Beispiel von Zelle 8 soll gezeigt werden, wie sich das Lade- und Entladezyklendiagramm über die Zeit verändert. Dafür werden die Zyklen 3 (α -Region), 35 (Plateau), 85 (kurz vor Zellversagen) und 91 (Zelle kurzgeschlossen) überlagert und qualitativ bezüglich deren Form miteinander verglichen. Die Auswahl der Zyklen erfolgt dabei anhand der oben beschriebenen Regionen aus den kumulierten coulomb'schen Effizienzen der Zyklen über die Lebensdauer. Die überlagerten Zyklen sind in Abbildung 7.4 dargestellt und die zu Beginn dieses Abschnittes angesprochenen Charakteristika sind darin deutlich erkennbar.

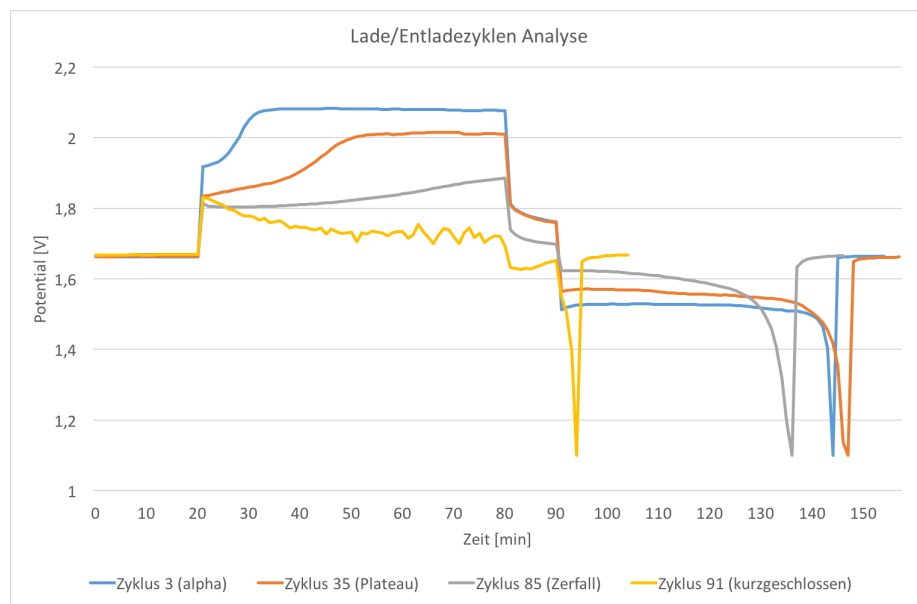


Abbildung 7.4: Überlagerte Diagramme ausgewählter Zyklen einer SLFB-Zelle (Zelle 8 Graphit // MSA+Pb // Graphit). Darin ersichtlich ist der Verlauf der Ladepotentiale der einzelnen Zyklen.

7.1.5 Erläuterung der α -Region

Da die α -Region eine charakteristische Eigenschaft von SLFB-Zellen darstellt, wird diese genauer analysiert. In Abbildung 7.5 sind unter anderem die α -Regionen der in Abbildung

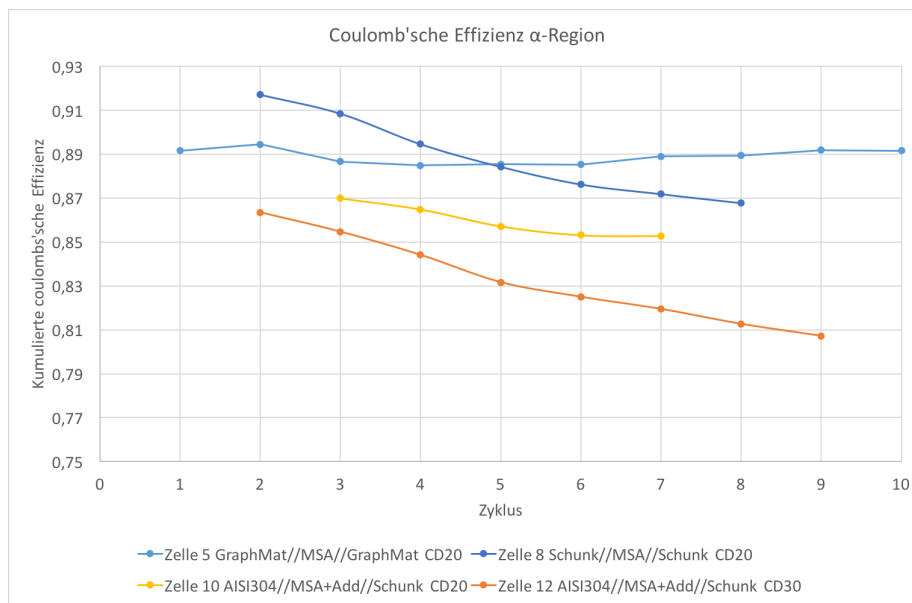


Abbildung 7.5: Kumulierte coulomb'sche Effizienzen ausgewählter SLFB-Zellen aufgetragen gegen die Zyklenzahl, begrenzt auf die α -Region der jeweiligen Zelle.

7.3 gezeigten Zellen isoliert vom restlichen Teil der Kurve dargestellt. Auf diese Weise kann das Gefälle der α -Region qualitativ beurteilt werden. Während dieser Zyklen zeigt die sinkende coulomb'sche Effizienz, dass mindestens eine Nebenreaktion auftritt. Dabei stellen sich während der einzelnen Ladereaktionen mehrere Potentiale ein (vergleiche Abbildung 7.4). Da es sich bei der SLFB um ein Flow-System handelt und somit die Ionenkonzentration stabil gehalten wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass während dieser Nebenreaktionen eine Art elektrochemische Vorbehandlung der Elektrodenoberfläche stattfindet. Wenn diese Reaktionen beendet sind, stehen wieder mehr Ladungen für die eigentlichen Reaktionen zur Verfügung und in der Folge findet ein stetiges Ansteigen der coulomb'schen Effizienzen bis zu einem Maximum statt. Während dieser Elektrodenkonditionierung findet aller Wahrscheinlichkeit nach ein Schichtaufbau auf der Elektrode statt. Durch die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche auf mikroskopischer Ebene wird der Verlauf und damit sowohl die Dauer als auch das Gefälle der α -Region in Zyklen beeinflusst, mit der die coulomb'sche Effizienz während dieser Zeit abnimmt. Der Zusatz von Additiven beeinflusst das Gefälle der α -Region ebenfalls, da während des Ladens eine Schicht des Additivs auf der Elektrodenfläche adsorbiert wird und die Reaktanden daran hindert, an der Elektrode zu reagieren.

In Abbildung 7.5 sind die isolierten α -Regionen verschiedener Zellen dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass das Gefälle der α -Region bei identischer Elektrodenkonfiguration nicht von der verwendeten Stromdichte abhängig ist (Zelle 10 mit 20 mA/cm^2 versus Zelle 12 mit 30 mA/cm^2) sondern die höhere Stromdichte die Kurve lediglich verschiebt und die

gesamten coulomb'schen Effizienzen niedriger ausfallen. Interessant ist auch zu sehen, dass für gewisse Elektrodenmaterialien (Zelle 5) kein Gefälle der α -Region erkennbar ist. Es wird daraus geschlossen, dass für diese Materialien keine elektrochemische Konditionierung der Elektroden stattfindet.

7.2 Ursache des Zellversagens

Das Zellversagen beruht nach vorherigen Erkenntnissen darauf, dass die Zellen nach einer gewissen Zeit im Zyklusbetrieb einen Kurzschluss erfahren und dadurch nicht mehr weiter zyklisiert werden können. Kurzschlüsse können verschiedene Ursachen haben. Es ist jedoch festzuhalten, dass die Zyklenzahl einer Zelle, die durch einen Kurzschluss versagt hat, nicht unbedingt als Leistungsmerkmal der Zelle steht, da Kurzschlüsse willkürlich zu beinahe jedem Zeitpunkt während des Betriebs auftreten können. Im Folgenden sind die zwei Hauptursachen für einen Kurzschluss in einer SLFB Zelle zusammengefasst:

7.2.1 Dendriten

Dendriten wachsen von einer Elektrodenoberfläche ausgehend in Richtung der Gegenelektrode bis die beiden Elektroden elektrisch leitfähig verbunden sind. Die dendritische Abscheidung ist eine Charakteristik von Blei. Das Dendritenwachstum kann durch den Einsatz von Additiven im Elektrolyten beeinflusst werden, was im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Substanzen dargestellt wird.

7.2.2 Kriechen

Das Kriechen der aktiven Massen kann auf beiden Elektroden stattfinden und ist vermutlich hauptsächlich ein Adhäsionsproblem. Während des Zyklisierens werden nicht optimal anhaftende Partikel aktiver Masse von den Elektroden weggespült. Durch die Gravitation sammeln sich diese im unteren Bereich der Zelle an. Ablagerungen in der Zelle werden mit der Zeit durch das Anhäufen weiterer losgelöster Partikel elektrisch leitend mit den Elektroden verbunden und die aktive Masse scheint zu Kriechen. Zu diesem Effekt kommt noch die spezielle Eigenschaft von Blei(IV)-Oxid hinzu, sich an perpendicular zur Elektrodenfläche anliegenden Flächen abzuscheiden und innerhalb kurzer Zeit (binnen weniger Zyklen) eine Verbindung zur gegenüberliegenden Elektrode auszubilden. Dies ist höchstwahrscheinlich durch eine Felderhöhung an den Kanten der Elektroden begründet und wurde von

der Arbeitsgruppe Pletcher dokumentiert¹⁰. Als Lösungsansatz gegen das Kriechen müssen als erstes alle rechtwinkligen Flächen zu den Elektroden eliminiert werden. Dies wird in dieser Arbeit erreicht, indem eine Zelle konstruiert wird, deren Elektroden maskiert sind und somit nur eine minimale perpendikulare Fläche zur Elektrode aufweisen. Dies führt zu einer erheblichen Steigerung der Zyklisierbarkeit der Zelle. Des Weiteren lässt sich das Kriechen minimieren, indem eine Elektrodenoberfläche geschaffen wird, auf der die jeweilige aktive Masse eine bestmögliche Haftung aufweist. Dies wird durch die Wahl eines geeigneten Materials sowie eine elektrochemische Oberflächenbehandlung vor den Zyklenversuchen angestrebt.

7.3 *Post-mortem*-Analyse

Alle zyklisierten Zellen werden *post mortem*, das heißt nach beendetem Versuch, analysiert. Wenn die coulomb'sche Effizienz unter 0,6 absinkt werden die Experimente gestoppt, der Elektrolyt abgepumpt und die Zellen geöffnet, um das Zellinnere und die Elektrodenflächen zu untersuchen. Zudem wird der Elektrolyt im Reservoir begutachtet und qualitativ bezüglich Ausfällungen oder Abscheidungen bewertet. Dabei ist in allen Fällen ein ähnlicher Grund für das Zellversagen auszumachen: Es hat sich während des Zyklisierens auf beiden Elektroden aktive Masse angesammelt, die schlussendlich zu einem Kurzschluss der beiden Elektroden führt. Es stellt sich bereits nach kurzer Zeit heraus, dass Zellen ohne Maske keine befriedigende Zyklisierung ermöglichen und Kurzschlüsse schon nach wenigen Zyklen auftreten. Diese Kurzschlüsse treten meistens im unteren Teil der Zelle auf und sind vermutlich durch Turbulenzen im Bereich des Einströmens und/oder Gravitation begünstigt. Eine kurzgeschlossene Zelle ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

Obwohl durch das Einführen der Maske die Zellen deutlich längere Zyklenlebensdauern aufweisen, können noch immer Kurzschlüsse in den Zellen auftreten, wenn auch nach deutlich längerer Zeit. Durch das Minimieren von rechtwinkligen Flächen an den Elektroden wachsen die aktiven Massen nicht mehr direkt zusammen, jedoch werden auf der negativen Elektrode (Bleiseite) Dendriten gebildet (vergleiche Abbildung 7.7). Diese bilden einen metallischen Kontakt durch die Reaktionskammer aus oder die beiden Elektroden bilden einen Kurzschluss durch ein Kriechen der abgeschiedenen Massen (vergleiche Abbildung 7.8). Meistens ist in der Praxis eine Mischform aus Dendritenbildung und Kriechen zu beobachten, die zum Kurzschluss führt.



Abbildung 7.6: Aufnahme einer 8 cm² Testzelle nach beendetem Versuch. Die weitere Zyklierung wurde durch Kurzschlüsse der beiden aktiven Massen im unteren Bereich der Zelle unmöglich.

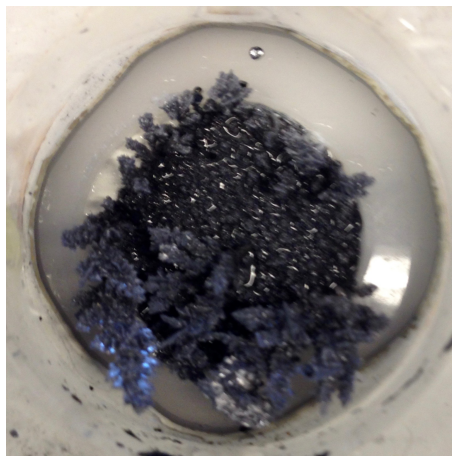


Abbildung 7.7: Dendritische Abscheidung von Blei während des Zyklierens (Zelle 9 AISI 304 // MSA+Pb // AISI 304).

7.3.1 Elektroden

Die Elektroden werden bei geöffneter Zelle optisch untersucht, wobei vor allem die Art der Abscheidung beurteilt wird. Dabei können zumeist Kurzschlüsse zwischen den beiden aktiven Massen beobachtet werden, welche einen weiteren Betrieb der Zelle unmöglich machen.

Graphit Alle getesteten graphitischen Elektrodenmaterialien weisen eine anscheinend gute Adhäsion von PbO₂ auf. Die besten Resultate werden dabei mit den Bipolarplatten FU 4396 der Firma Schunk erzielt, auf welchen das PbO₂ einen klar definierten Rand zur Dichtung

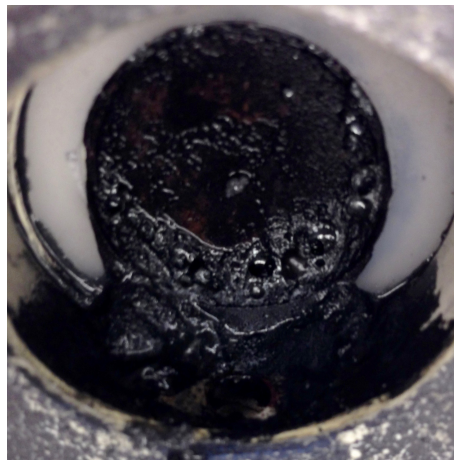


Abbildung 7.8: Kriechen von Blei(IV)-Oxid während des Zyklisierens (Zelle 16 Graphit // MSA+Pb // Graphit).

ausbildet. Nach Abziehen der Dichtung bleibt der Rand stehen und ist mechanisch nur sehr schwer zu entfernen (vergleiche Abbildung 7.9). Für die Elektroden die länger zyklisiert werden, ist jedoch mit zunehmender Zyklenzahl ein starkes Kriechen nach unten festzustellen. Daraus lässt sich schließen, dass die Adhäsion mindestens zu einem bestimmten Zeitpunkt nicht ausreichend ist und die Partikel durch Ablösung in der Zelle nach unten fallen, wo sie später wieder anhaften.

Das schlechteste Resultat unter den graphitischen Elektroden liefert dabei das Material von Graphite Materials, das auf der positiven Seite anscheinend ein Aufquellen erfährt und Elektrolyt aufnimmt. Dadurch findet zusätzlich zur Abscheidung auf der Elektrode eine Abscheidung in der Elektrode statt. Während dieses Prozesses verliert die Elektrode an Integrität und einzelne Flocken lösen sich ab. Dadurch wird die Elektrode mit der Zeit undicht und Elektrolyt tritt aus. Gegenüber elementarem Blei zeigen alle graphitischen Materialien eine ungenügende Haftung. Das Blei liegt beim Öffnen der Zellen in Form kleiner Ansammlungen verteilt über die gesamte Elektrodenfläche vor, ist jedoch sehr lose auf der Elektrode aufliegend und lässt sich leicht mit einem Spatel oder Papiertuch abwischen.

AISI 304 Bei Elektroden aus AISI 304 wird beobachtet, dass sich auf der negativen Elektrode unmittelbar Blei-Dendriten bilden, die innerhalb des ersten Zyklus zu einem Kurzschluss der Zelle führen können. Die Blei-Schicht haftet dabei jedoch sehr gut auf der Elektrode und lässt sich nur schwer ablösen. Auf der positiven Elektrode bildet sich eine solide, gleichmäßige Schicht von PbO_2 , jedoch sind an einigen Stellen leichte Korrosionserscheinungen als rostbraune Ränder zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich auf das erhöhte Potential

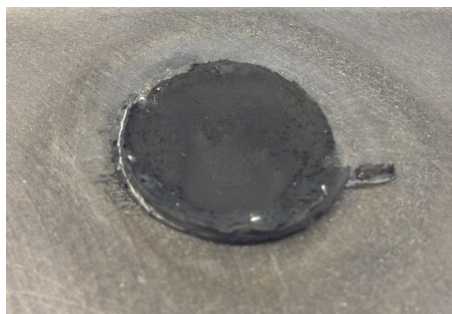


Abbildung 7.9: Abscheidung von PbO_2 auf einer Bipolarplatte vom Typ FU 4396 mit klar definiertem Rand.

während der Ladung in Verbindung mit der hohen Konzentration an H^+ -Ionen sowie das stark oxidativ wirkende Bleidioxid zurückzuführen. Die Haftung von PbO_2 auf AISI 304 scheint zudem nicht ausreichend und die Schicht löst sich während der Demontage der Zelle von den Elektroden.

7.3.2 Elektrolyt

Die für die SLFB am besten geeignete Elektrolytzusammensetzung besteht aus einer 0,7 M Pb und 1,0 M MSA Lösung.³⁹ Mit zunehmender Zyklisierung wird jedoch beobachtet, dass sich für alle Zellen ein feiner, schwarzer Niederschlag im Elektrolytreservoir bildet. Dieser besteht aus abgelösten Partikeln aktiver Masse, die aus der Zelle herausgespült werden und sich dort absetzen. Besonders auffallend ist dabei das Ablösen einzelner Bleidioxid-Partikel von der positiven Elektrode. Aufgrund der erhöht angebrachten Ansaugleitung im Reservoir wird die Rückführung der Partikel in die Zelle erschwert. Durch diesen Verlust verringert sich die zyklisierbare Kapazität der Zelle mit der Zeit geringfügig, da dieses Material der Ladereaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Ebenso verringert sich der pH-Wert des Elektrolyten mit fortschreitender Zyklisierung. Dies ist der Fall, da die coulomb'sche Effizienz der Zyklen meistens unter 1 liegt und somit ein gewisser Anteil an aktiver Masse nach der Entladung auf der Elektrode verbleibt. Dabei erhöht sich, wie aus der Reaktionsgleichung 5.7 hervorgeht, die Konzentration von H^+ -Ionen im Elektrolyt. Dieser Effekt lässt sich vermutlich nur durch die Wahl geeigneter Elektrodenmaterialien bei optimierter Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten verringern, damit eine gute Haftung der aktiven Massen ermöglicht und damit ein Ablösen einzelner Partikel verhindert wird. Nach Oury *et al.* soll die Zugabe von NaF zum Elektrolyten ebenfalls eine positive Wirkung auf die Haftung der positiven aktiven Masse haben.¹³ Weiterhin lässt sich der Effekt der Dendritenbildung auf der negativen Seite zum Beispiel durch die Zugabe eines geeigneten Additivs drastisch redu-

zieren, wie in Abschnitt 7.5 gezeigt wird. Der Effekt der Dendritenreduktion durch Additive kann jedoch verbunden sein mit einer Verringerung der Adhäsion der aktiven Massen an den Elektroden, da die Additive während des Ladens an der Elektrode adsorbiert werden und sie die Adhäsionsprozesse zum Teil deutlich inhibieren.

7.4 Elektrochemische Oberflächenbehandlung

Die elektrochemische Oberflächenbehandlung dient dazu auf den Elektroden eine Schicht abzuscheiden, die eine größtmögliche Adhäsion für die jeweilige Halbreaktion bietet. Dies wird erreicht, indem eine dünne, aber möglichste vollständige Schicht der jeweiligen aktiven Masse unter kontrollierten Bedingungen auf den Elektroden abgeschieden wird. Durch eine potentialgeführte Reaktion kann die Nukleation und somit die Korngröße der jeweiligen Schicht sehr genau kontrolliert werden, während sich diese Schicht bei einer stromgeführten Zelle während der α -Region unkontrolliert aufwächst.

Die Kontrolle über die erste Schicht aktiver Masse ist essentiell, um eine gute Haftung der gebildeten Schichten auf den Elektroden zu gewährleisten. Diese Initialschicht ist entscheidend für das Aufwachsen weiterer Schichten, die sich während der folgenden Zyklen auf der Elektrode abscheiden, da sie als Kristallisationskeime die Morphologie des späteren Schichtwachstums weitgehend bestimmen. Um Informationen über die Charakteristik der Schichten zu erhalten, werden von verschiedenen Elektrodenpaaren bei verschiedenen Potentialen Strom-Transienten gemessen. Wird bei einem bestimmten Potential der letzte Peak vor dem *faradayschen* Strom (vergleiche Abschnitt 6.8.2) erreicht, sind die Elektroden komplett mit einer durchgängigen Schicht der jeweiligen Spezies bedeckt.

7.4.1 Transiente Signale

Um den Effekt der elektrochemischen Oberflächenbehandlung zu untersuchen, werden die beiden Elektrodenpaare Graphit//Graphit, sowie AISI 304//Graphit potentiostatisch vermessen. Die dabei auftretenden Transienten werden bei den Potentialen 1,8 V, 1,9 V, 1,95 V, 1,975 V und 2,0 V aufgezeichnet und ausgewertet. Die Transienten der verschiedenen Potentiale werden jeweils nacheinander in derselben Zelle gemessen. Um wieder rückstandslose Elektroden für das nachfolgende Experiment zu haben, wird die Zelle zwischen den Messungen kurzgeschlossen und so komplett entladen (elektrochemisches Stripping). Die letzte Messung wird dabei jeweils als Elektrodenkonditionierung für den nachfolgenden Zyklusversuch benutzt (elektrochemische Oberflächenmodifikation bei 2,0 V, vergleiche Tabelle 6.1). Die so erhaltenen Signale weisen oft zwei überlagerte Peaks auf: einen *unmittelbaren*, gefolgt von einem *progressiven*. Diese beiden Peakformen sind in Abbildung 7.11 und 7.13 dargestellt und durch ungebrochene (*unmittelbare* Signale) und gestrichelte (*progressive* Signale) Pfeile gekennzeichnet. Dabei wird der Bereich von weniger als zwei Minuten als *unmittelbarer* Peak bezeichnet. Ein Signal das langsam ansteigt und den Höchstwert nach zwei Minuten erreicht, wird als *progressiver* Peak bezeichnet. Stellt sich nach erfolgter initialer Schichtbildung ein konstanter Strom ein, wird dieser *Faradayscher* Strom genannt.

Zelle 11 (AISI 304 // Pb-MSA-PEG // AISI 304)

In Abbildung 7.10 sind die Transienten von Zelle 11 dargestellt. Diese ist eine der Zellen, die als Additiv PEG 200 im Elektrolyten enthält. Es ist zu erkennen, dass die erhaltenen Stromdichten allgemein sehr niedrig ausfallen mit einem Maximum von $6,2 \text{ mA/cm}^2$ bei 2,0 V nach ca. 90 Sekunden. Das Signal ist ab einem Potential von 1,95 V *unmittelbar*. Die *progressive* Schichtbildung wird von PEG 200 inhibiert.

Zelle 17 (AISI 304 // Pb-MSA // Graphit)

In Abbildung 7.11 ist zu erkennen, dass in Zelle 17 bei 1,8 V keine nennenswerte Reaktion stattfindet. Bei einem Potential von 1,9 V werden höhere Ströme erreicht. Gegen Ende der Messung (ab ca. 20 Minuten) findet eine leichter Anstieg der Stromdichte statt. Ab einem Potential von 1,95 V findet eine verstärkte Reaktion statt, gekennzeichnet durch gestrichelte Pfeile. Der Peak von $6,5 \text{ mA/cm}^2$ erreicht bei ca. 9 Minuten sein Maximum. Ab einem Potential von 1,975 V sind zusätzliche Signale zu Beginn der Beaufschlagung zu erkennen (ungebrochene Pfeile).

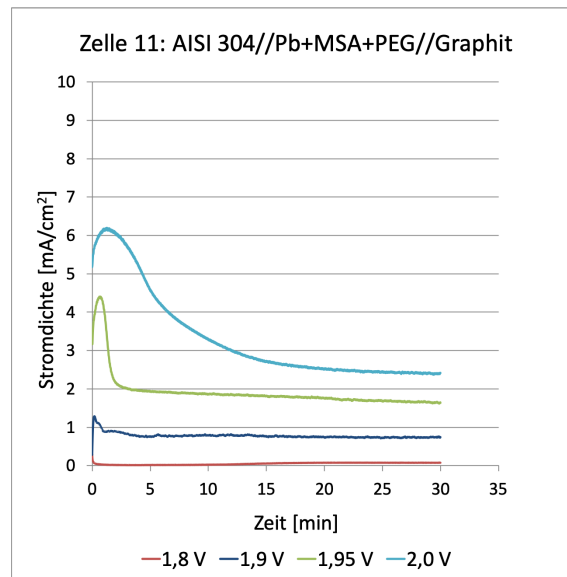


Abbildung 7.10: Transiente Stromantwort von Zelle 11 für verschiedene Potentiale. Eine *unmittelbare* Stromantwort wird ab einem Potential von 1,95 V erhalten

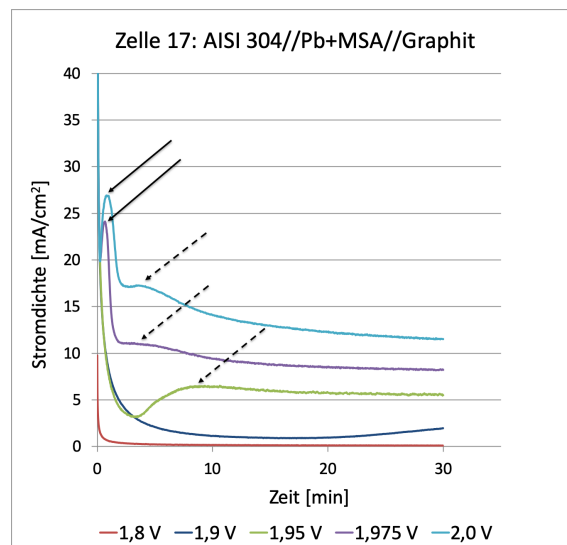


Abbildung 7.11: Transiente Stromantworten von Zelle 17 für verschiedene Potentiale mit Kennzeichnung der verschiedenen Peaks. Die ungebrochenen Pfeile kennzeichnen die *unmittelbaren*, und die gestrichelten die *progressiven* Signale.

Die Transienten sind in Abbildung 7.12 zur besseren Interpretation vergrößert dargestellt. Das Maximum der Signale von 1,975 V liegt dabei bei 24 mA/cm^2 nach 38 s und das Maximum der Signale von 2,0 V bei 27 mA/cm^2 nach 51 s.

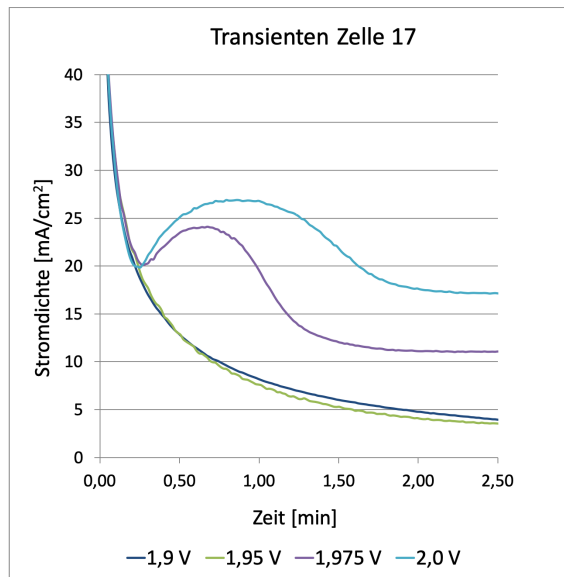


Abbildung 7.12: Transiente Stromantworten von Zelle 17 für verschiedene Potentiale; detailierte Ansicht der *unmittelbaren* Signale welche ab einem Potential von 1,975 V ausgeprägt sind.

Zelle 19 (Graphit // Pb-MSA // Graphit)

In Abbildung 7.13 sind die Transienten von Zelle 19 dargestellt. Der Bereich bis 2,5 Minuten ist zudem vergrößert in Abbildung 7.14 dargestellt.

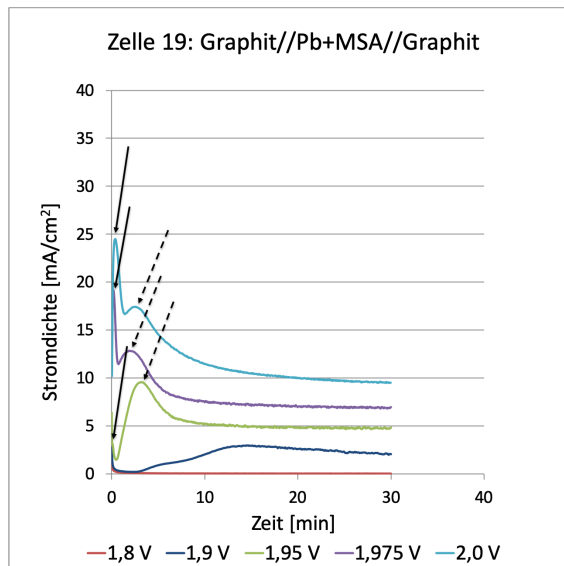


Abbildung 7.13: Transiente Stromantwort von Zelle 19 für verschiedene Potentiale mit Kennzeichnung der verschiedenen Transienten Peaks. Die ungebrochenen Pfeile kennzeichnen die *unmittelbaren* und die gestrichelten die *progressiven* Signale.

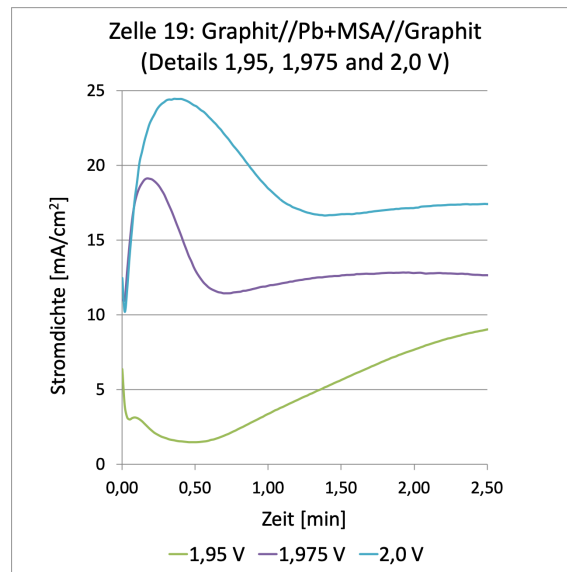


Abbildung 7.14: Transiente Stromantworten von Zelle 19 für verschiedene Potentiale, detailierte Ansicht der *unmittelbaren* Signale welche ab einem Potential von 1,975 V ausgeprägt sind.

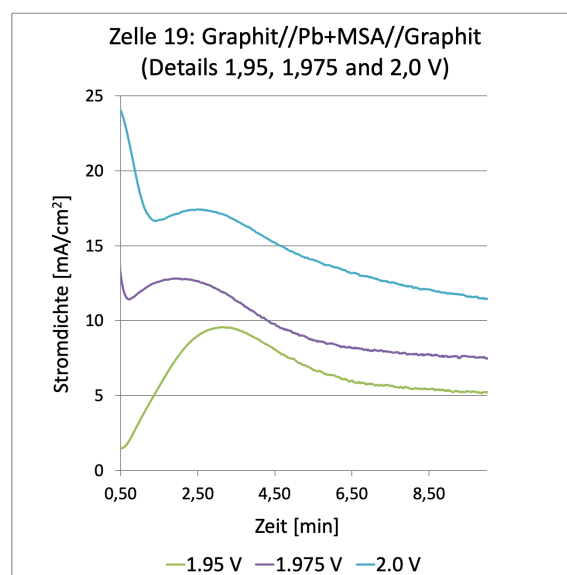


Abbildung 7.15: Transiente Stromantwort von Zelle 19 für verschiedene Potentiale; detaillierte Ansicht der *progressiven* Transienten welche ab einem Potential von 1,95 V ausgeprägt sind.

Die Transienten dieser beiden Zellen lassen darauf schließen, dass das Keimbildungsverhalten, sowie das Kristallwachstum unter den jeweiligen Bedingungen kompliziert abläuft. Aus Zeitgründen konnten diese Mechanismen in dieser Arbeit nicht im Detail untersucht werden. Im Folgenden werden daher nicht die Nukleationsmechanismen betrachtet sondern nur die Schichtbildungsmechanismen qualitativ miteinander verglichen.

Vergleich der Transienten

Die für Zellen 17 und 19 erhaltenen Werte bei den verschiedenen Potentialen werden untereinander, sowie mit den Werten welche von Verde *et al.* gemessen wurden, verglichen und analysiert.¹² Dabei werden die Werte Peakhöhe und Zeit bis Peakmaximum ausgewertet. Die Werte für die verschiedenen Potentiale aus der Publikation von Verde *et al.* werden aus Abbildung 7.16 herausgelesen und sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Dabei ist zu erkennen, dass die Werte von Verde *et al.* für ein Potential von 2,0 V ein Maximum bei 2 Minuten und für ein Potential von 1,9 V ein Maximum bei 8 Minuten zeigen.

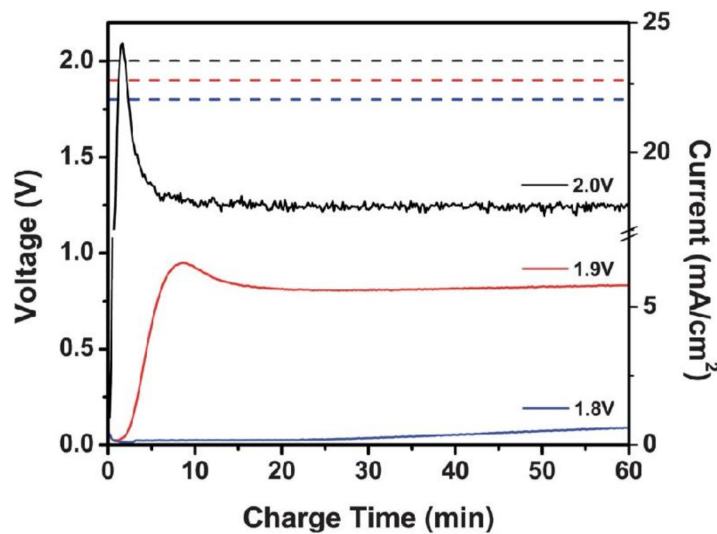


Abbildung 7.16: Messung der Strom-Transienten von Verde *et al.*¹² Die gestrichelten Linien stellen dabei die Potentiale dar und die ungebrochenen die gemessenen Stromkurven.

Tabelle 7.1: Daten zu den Transienten von Verde *et al.* aus Abbildung 7.16 entnommen.

Potential [V]	Zeit bis Peak-Strom [min]	Peakhöhe [mA/cm ²]	faradayscher Strom [mA/cm ²]
1.8			1.5
1.9	8	7.5	6.5
2.0	2	24	16

Vergleich der unmittelbaren Peakhöhen In Abbildung 7.17 sind für den direkten Vergleich die unmittelbaren Peakhöhen in mA/cm² der verschiedenen Experimente in Abhängigkeit des Potentials dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Werte für Zelle 17, Zelle 19 und die Zelle von Verde *et al.* in einem ähnlichen Bereich liegen und lediglich die Werte von Zelle 17 (AISI 304) ein wenig höher ausfallen.

Dabei ist außerdem zu sehen, dass Zelle 11 (AISI 304 mit PEG) eine starke Abweichung zu den anderen Messungen aufweist, was daran liegt, dass die Elektroden durch das Additiv beeinflusst werden und somit eine starke Inhibierung erfahren.

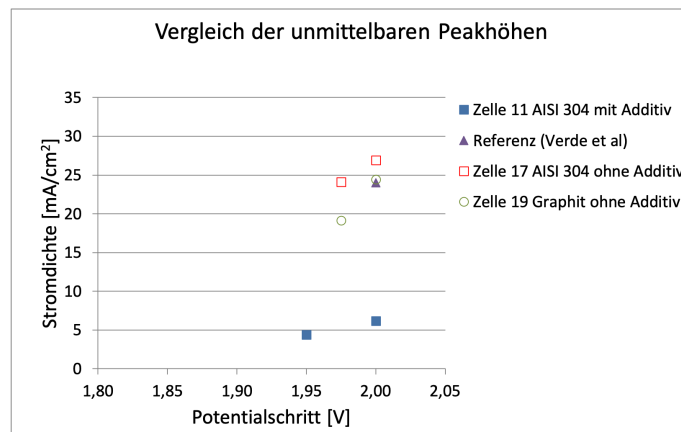


Abbildung 7.17: Vergleich der *unmittelbaren* Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde *et al.* Ersichtlich ist die starke Inhibition von PEG (Zelle 11) anhand der großen Abweichung.

Vergleich der *progressiven* Peakhöhen In Abbildung 7.18 werden die *progressiven* Peakhöhen aller Messreihen in gleicher Weise miteinander verglichen. Dabei ist zu erkennen, dass die Werte der *progressiven* Signale für die beiden Zellen 17 und 19 in einem sehr ähnlichen Bereich liegen. Lediglich diejenigen von Zelle 17 sind geringfügig niedriger, verglichen mit Graphit. Für AISI 304 mit Zusatz von PEG wird die *progressive* Schichtbildung komplett verhindert, somit entfallen diese Werte. Der Wert von Verde *et al.* zeigt schon bei einem deutlich niedrigerem Potential progressive Charakteristik.

Vergleich der *unmittelbaren* Zeiten Ein Vergleich der *unmittelbaren* Schichtbildung auf verschiedenen Substraten in Abbildung 7.19 zeigt, dass die Zeit für diesen Vorgang unabhängig von den verwendeten Elektrodenmaterialien und Additiven im selben Bereich von unter 2 Minuten liegen. Dabei ist der Wert von Verde *et al.* der höchste mit genau 2 Minuten.

Vergleich der *progressiven* Zeiten Der Vergleich der Zeit für die *progressive* Schichtbildung auf verschiedenen Substraten in Abbildung 7.20 ist schwieriger darzustellen, da die verwendeten Werte mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Dies rührt daher, dass diese Peaks sehr stark mit den *unmittelbaren* Signalen, sowie den *faradayschen Strömen* überlagern (ersichtlich aus den Abbildungen 7.11 und 7.13) und daher schwer zu quantifizieren sind. Wiederum ist Zelle 11 nicht in diesem Vergleich enthalten, da das Additiv PEG

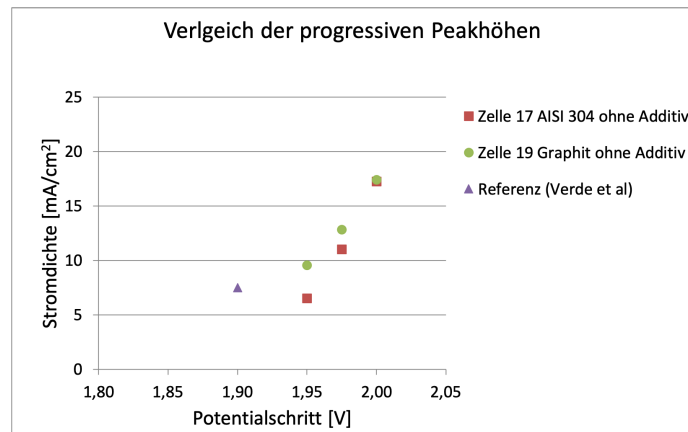


Abbildung 7.18: Vergleich der Peakhöhe der *progressiven* Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde *et al.* Ersichtlich ist eine gute Übereinstimmung der Bereiche der Zellen 17 und 19 sowie eine leichte Abweichung von der Referenz.

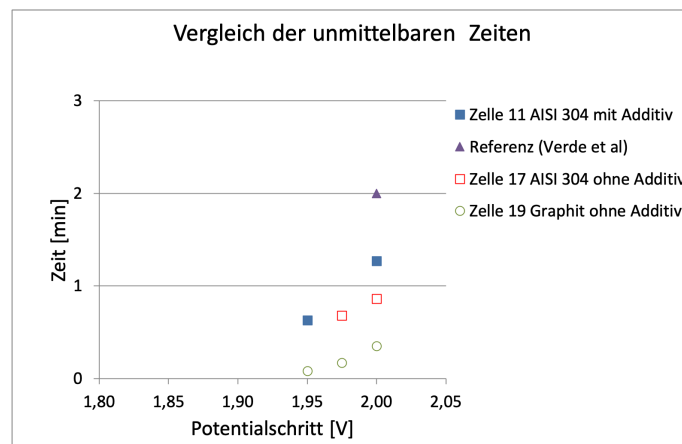


Abbildung 7.19: Vergleich der Zeit der *unmittelbaren* Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde *et al.* Ersichtlich ist die gute Vergleichbarkeit der Schichtbildungszeiten auf den unterschiedlichen Elektrodensubstraten.

die progressive Schichtbildung komplett unterbindet. Es ist aus dieser Grafik zu erkennen, dass je nach verwendetem Elektrodenmaterial und Potential Werte von bis zu 12 Minuten erreicht werden.

Vergleich der *faradayschen* Ströme Ein Vergleich der *faradayschen* Ströme nach erfolgter initialer Schichtbildung wird in Abbildung 7.21 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass für alle vermessenen Zellen bei Potentialen von unter 1,85 V kaum *faradaysche* Ströme fließen, während dies bei der Zelle von Verde *et al.* der Fall war. Aus den Werten bei Potentialen von über 1,95 V kann abgelesen werden, dass die Ströme auf AISI 304 verglichen mit Gra-

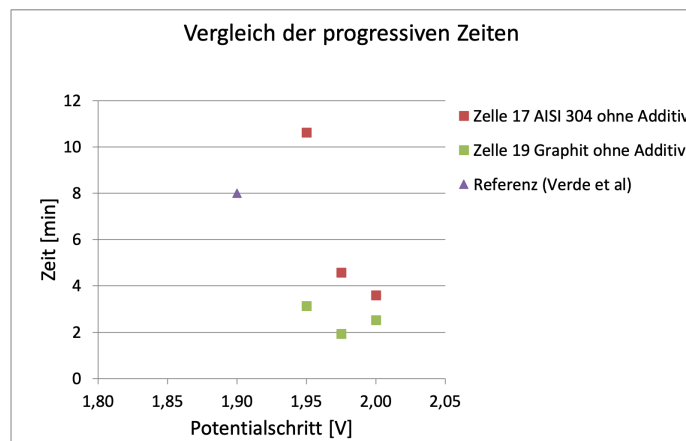


Abbildung 7.20: Vergleich der Zeit der *progressiven* Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde *et al.* Die Daten weisen dabei eine hohe Fehlerbehaftung auf, wegen Überlagerungen mit den anderen Signalen.

phit mit höherem Potential deutlich zunimmt. Da auf AISI 304 offenbar die *unmittelbare* Schichtbildung eine größere Rolle spielt, während auf Graphit die *progressive* Schichtbildung wichtiger ist, liegt der Schluss nahe, dass die *faradayschen* Ströme auf einer Schicht die durch eine *unmittelbare* Schichtbildung gebildet wurde, höher ausfallen als diejenigen auf einer *progressiv* gebildeten Schicht. Die *progressiv* gebildete Schicht weist vermutlich einen höheren Widerstand auf. In Abbildung 7.22 werden die Datenpunkte von Zelle 17 und Zelle 19 nach oben verschoben, indem die Werte für die *faradayschen* Ströme direkt nach dem *unmittelbaren* Peak ausgelesen werden und somit der Einfluss der *progressiven* Schichtbildung vernachlässigt wird. Dabei ist zu erkennen, dass sich diese virtuellen Werte von Zelle 17 und 19 bei einem Potential von 2.0 V in einen ähnlichen Bereich wie die Daten von Verde *et al.* verschieben.

Es ist also anzunehmen, dass bei Verde *et al.* die *unmittelbare* Schichtbildung eine wesentlich wichtigere Rolle spielt als die *progressive* und somit deutlich höhere *faradaysche* Ströme fließen können. Da die Qualität der Oberflächen der verwendeten Elektroden sowie deren Beschaffenheiten einen großen Einfluss auf diese Art von Messungen haben, hat die genaue Zusammensetzung und eine eventuelle Vorbehandlung einen erheblichen Einfluss auf die Resultate. Darauf könnten die Unterschiede der Messungen von Verde *et al.* zu den Messungen in dieser Arbeit zurückzuführen sein. Zudem wird in dieser Arbeit eine Flow-Zelle verwendet, während die Untersuchungen von Verde *et al.* in einer gerührten Becherglas-Zelle durchgeführt wurden.

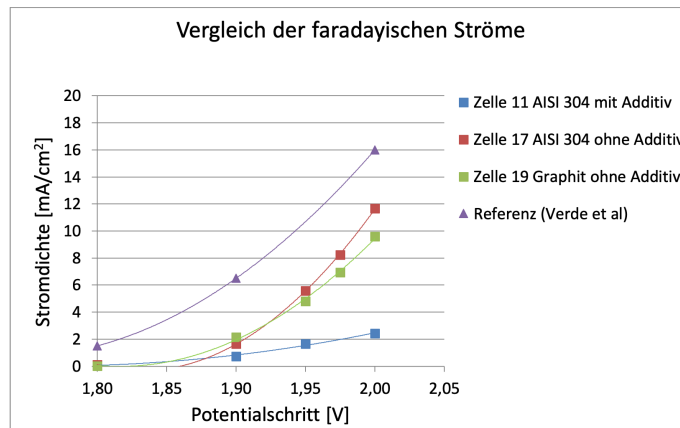


Abbildung 7.21: Vergleich der *faradayschen* Ströme untereinander und mit den Ergebnissen von Verde *et al.* Ersichtlich sind die niedrigen Ströme bei Potentialen unter 1,85 V bei allen durchgeführten Messungen.

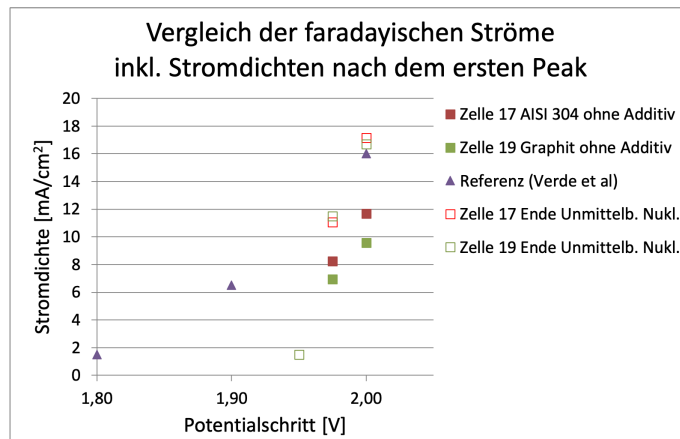


Abbildung 7.22: Vergleich der *faradayschen* Ströme untereinander und mit den Ergebnissen von Verde *et al.* unter Berücksichtigung der Stromdichte nach dem *unmittelbaren* Peak.

Im Anschluss an die Transienten-Messreihen werden die Zellen nach vollendeter elektrochemischer Oberflächenbehandlung bei 2,0 V nicht wieder gestrippt, sondern es werden Zyklenversuche mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung bei 2,0 V durchgeführt. Zudem werden einige Zellen einer elektrochemischen Oberflächenbehandlung bei 1,975 V unterzogen und anschließend zyklisiert, wie aus Tabelle 6.1 ersichtlich ist. Da die elektrochemische Oberflächenbehandlung zu einer vollständigen Bedeckung der Elektroden mit jeweils einer Schicht aktiver Masse führt, wie in Abschnitt 7.4 erläutert, kann davon ausgegangen werden, dass die ursprüngliche Elektrodenkonfiguration der Zelle keinen direkten Kontakt mit dem Elektrolyten erfährt und daher keinen Einfluss auf die weitere Schichtbildung hat. Lediglich die Haftung der durch die Oberflächenbehandlung erzeugten ersten Schicht wird durch das verwendete Elektrodenmaterial beeinflusst.

7.4.2 Effizienzen

Aus den Zyklenversuchen geht hervor, dass die beiden Zellen 8 und 17 die höchste Zyklierbarkeit aufweisen mit 86 respektive 96 Zyklen über 70 % coulomb'scher Effizienz. Da Kurzschlüsse in einer SLFB-Zelle willkürlich stattfinden können und von verschiedenen Einflüssen bestimmt werden (vergleiche Abschnitt 7.2), werden die aufgetragenen Effizienzen über die Zyklenzahl als Kenngröße für die Zellstabilität herangezogen. Daraus wird die Stabilität der Plateau-Region (vergleiche Abschnitt 7.1.2) bestimmt und ausgewertet. In den Abbildungen 7.23 und 7.24 sind die coulomb'schen Effizienzen, die Energie-Effizienzen, sowie die voltaischen Effizienzen der jeweiligen Zelle gegen die Zyklenzahl dargestellt.

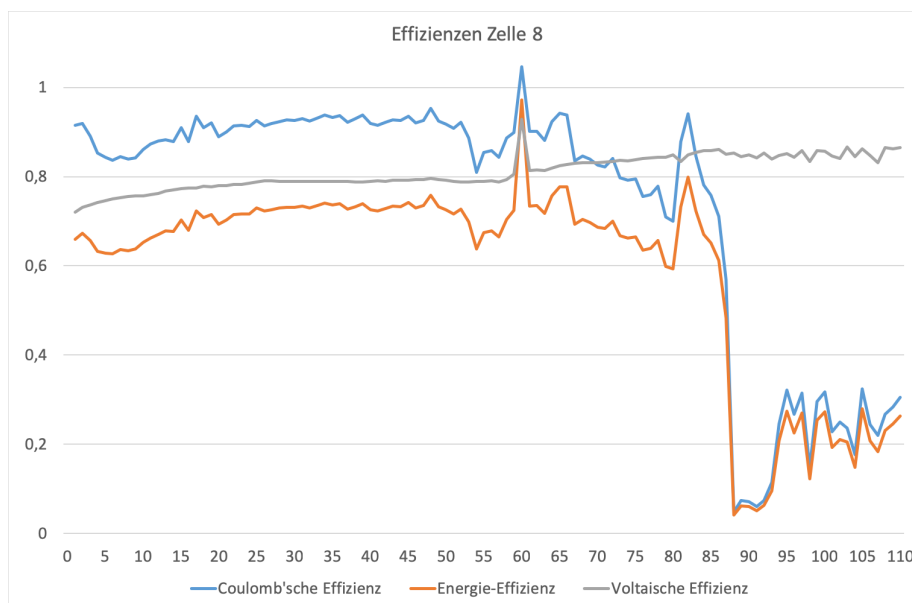


Abbildung 7.23: Darstellung der Effizienzen gegen die Zyklenzahl von Zelle 8 ohne elektrochemische Oberflächenbehandlung.

Aus Darstellung 7.23 ist ersichtlich, dass die coulomb'schen Effizienzen von Zelle 8 nach der α -Region auf ein Plateau von über 90 % ansteigen und zwischen ca. Zyklus 20 und Zyklus 50 stabil laufen. Danach finden vermehrt Störungen statt und die Zelle ist im Bereich der absinkenden Effizienzen, nähert sich also dem Zellversagen. Dabei können zum Teil auch Effizienzen größer als 1 gemessen werden, da sich auf den Elektroden über die vorhergehenden Zyklen eine Schicht aufgebaut hat und sich somit auf der Elektrode zusätzliche Kapazität befindet. Die voltaische Effizienz erfährt nach dem Plateau einen leichten Anstieg, was auf einen verringerten Zellwiderstand schließen lässt.

Aus Darstellung 7.24 ist ersichtlich, dass die elektrochemische Oberflächenbehandlung der Zelle 17 die α -Region komplett eliminiert. Die niedrige Effizienz im ersten Zyklus legt nahe, dass die durch die elektrochemische Oberflächenbehandlung gebildete Schicht sehr stabil gegenüber Entladung ist und größtenteils auf der Elektrode verbleibt. Nach nur sechs Zyklen befindet sich die Zelle bereits im Plateau-Bereich mit über 90 % Effizienz und zyklisiert äußerst stabil. Dieses Plateau wird über die gesamte Zyklenlebensdauer gehalten, bis sich in Zyklus 96 ein dendritischer Kurzschluss ereignet. Auch ist zu erkennen, dass die Effizienzen viel weniger Rauschen aufweisen als diejenigen von Zelle 8, was auf ein deutlich stabileres Zyklenverhalten schließen lässt. Die konstant ansteigende voltaische Effizienz der Zelle lässt auf einen sich verringernden Innenwiderstand der Zelle schließen, während in Zelle 8 ein voltaisches Plateau erreicht wird, welches erst mit dem Zellversagen weiter ansteigt.

Zusätzlich zu den qualitativen Abbildungen werden die Effizienzen, berechnet über die gesamte Zyklen-spanne der Zellen, tabellarisch miteinander verglichen (7.2). Daraus geht hervor, dass die coulomb'sche Effizienz sowie die Energie-Effizienz für Zelle 17 mit ca. 90 % respektive ca. 70 % etwas höher sind als die Werte von Zelle 8, dagegen ist die voltaische Effizienz von Zelle 8 mit ca. 80 % minimal höher als diejenige von Zelle 17.

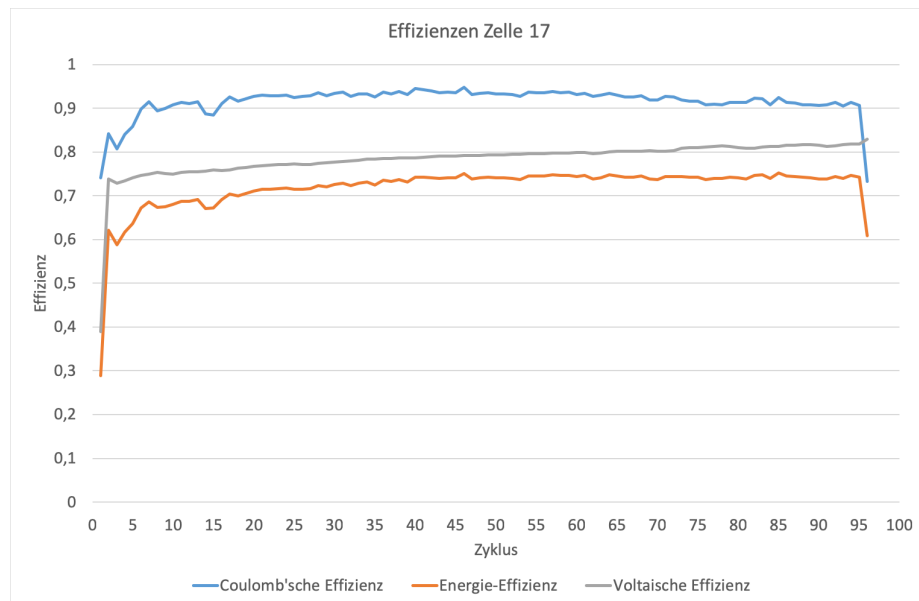


Abbildung 7.24: Darstellung der Effizienzen gegen die Zyklenzahl von Zelle 17 mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung.

Tabelle 7.2: Vergleich der gesamten coulomb'schen Effizienzen, Energieeffizienzen und voltaischen Effizienzen über die Zyklenlebensdauer einer Zelle mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung (Zelle 17) gegenüber einer Zelle ohne Behandlung (Zelle 8).

Zelle Nr.	Coulomb'sche Effizienz	Energie-Effizienz	Voltaische Effizienz	Erreichte Zyklenzahl
8	ca. 88%	ca. 70%	ca. 80%	86
17	ca. 92%	ca. 72%	ca. 78%	96

7.4.3 Zyklenmuster

Um den Einfluss der elektrochemischen Oberflächenbehandlung auf das Zyklenverhalten einer SLFB-Zelle zu ermitteln, wird von Zelle 8, ohne elektrochemische Oberflächenbehandlung, ein Zyklus aus dem Plateaubereich ausgewählt (vergleiche Abbildung 7.23). Dieser Zyklus wird mit dem äquivalenten Zyklus einer Zelle mit identischem Aufbau, jedoch mit einer elektrochemischen Oberflächenbehandlung bei 1,975 V (Zelle 16, vergleiche Tabelle 6.1) direkt verglichen. Die Wahl fällt auf Zyklus 35, welcher für beide Zellen im Bereich des Plateaus liegt, wo die Zellen am stabilsten laufen. Eine Überlagerung der beiden Zyklen ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass die Oberflächenbehandlung keine signifikanten Einflüsse auf die Form der Zyklen einer Zelle hat.

Die elektrochemische Oberflächenmodifikation hat auf die Effizienzen der Zellen sowie auf einen stabilen Verlauf einen positiven Einfluss, wie in Abschnitt 7.4.2 gezeigt wurde. Da sie zudem auf den Verlauf einzelner Zyklen keine negativen Einflüsse aufweist, wird darauf geschlossen, dass sie eine insgesamt positive Auswirkung auf die Zyklenfestigkeit der Zelle hat.

7.5 Additive

Nachdem dargestellt wurde, dass sich durch die elektrochemische Oberflächenmodifikation die Lebensdauer von SLFB-Zellen zwar deutlich erhöhen lässt, jedoch ein Additiv unabdingbar ist, werden die verschiedenen möglichen Additive in Hull-Zellen vermessen und charakterisiert. In einem ersten Schritt wird die Bleidioxidseite, welche als problematischer gilt, untersucht. Wird die Stromdichte zu hoch, entstehen auf der Bleidioxidseite durch die Sauerstoffentwicklung (engl. *Oxygen Evolution Reaction* - OER) rissige Schichten⁴⁵, die vom Testblech abplatzen und somit aus der Zelle geschwemmt werden. Solche verlorene Partikel stehen für eine nachfolgende Entladung nicht mehr zur Verfügung und sorgen für ein Un-

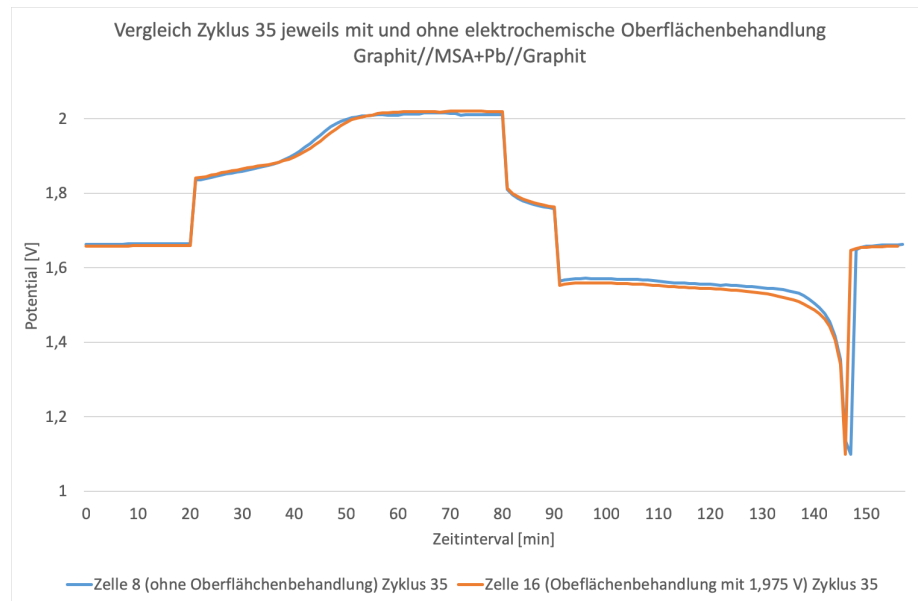


Abbildung 7.25: Vergleich von Zyklus 35 (Plateaubereich) einer Zelle mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung bei 1,975 V (Zelle 16) mit dem entsprechenden Zyklus einer Referenzzelle ohne elektrochemische Oberflächenbehandlung (Zelle 8).

gleichgewicht zwischen den beiden Elektroden. Es wird also die höchste Stromdichte für eine gleichmäßige Schicht mit guter Haftung ermittelt. In Abbildung 7.26 sind die ermittelten Stromdichten für die verschiedenen Additive dargestellt.

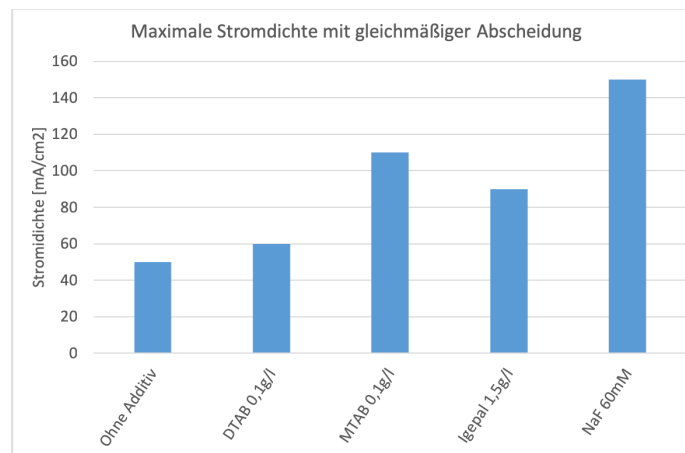


Abbildung 7.26: Darstellung der maximal erreichten Stromdichte mit gleichmäßiger Abscheidung von Bleidioxid auf Stahl.

Natriumfluorid erlaubt mit 150 mA/cm^2 die weitaus höchsten Stromdichten zur Abscheidung einer gleichmäßigen, gut haftenden Bleidioxidschicht auf Stahl und ist zudem ein anorganisches Salz und somit nicht einer Oxidation an der positiven Elektrode unterworfen.

Die Zugabe von 60 mM NaF verbessert die Abscheidung von Bleidioxid deutlich, wie auch von Oury *et al.* beschrieben.¹³ Insofern wurde den Zellen mit einem Additiv für die Abscheidung von Blei auf der negativen Seite ebenfalls 60 mM NaF zugesetzt. Die ermittelten Stromdichten für die negative Elektrode sind in Abbildung 7.27 dargestellt. Dabei stellt der Wert die höchste Stromdichte dar, bei welcher eine glänzende, dendritenfreie Abscheidung erreicht wird.

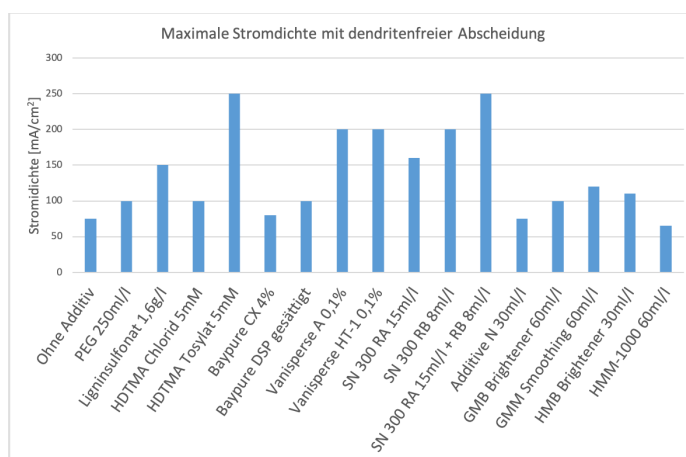


Abbildung 7.27: Darstellung der maximal erreichten Stromdichten mit glänzender, dendritenfreier Abscheidung von Blei auf Messing.

Es ist ersichtlich, dass die meisten Additive eine deutliche Erhöhung der möglichen Stromdichte bewirken, ohne dass dendritische Schichten abgeschieden werden. Besonders die Additive HDTMA Tosylat und die Mischung aus SN-300 RA und SN-300 RB zeigen eine Steigerung der Stromdichte, um mehr als den Faktor drei für die Abscheidung von glänzenden, dendritenfreien Schichten. Es zeigt sich allerdings auch in Vollzellen-Versuchen, dass die Additive SN-300 RA und SN-300 RB nicht für den Einsatz in einer SLFB geeignet sind. Da diese Additive für galvanische Glanzprozesse entwickelt wurden, beinhalten die Lösungen auch ein Reduktionsmittel, welches eine mögliche Oxidschicht auf dem zu galvanisierenden Werkstück reduziert. Somit findet die Bleidioxid-Abscheidung auf der positiven Elektrode nicht statt und die Zelle kann nicht entladen werden. Lignin, sowie die beiden Ligninderivate Vanisperse A und Vanisperse HT-1 zeigen ebenfalls eine positive Wirkung auf der negativen Elektrode durch die Inhibierung von dendritischem Wachstum. Bei diesen Additiven zeigen Vollzellen-Experimente auch, dass diese eine deutliche Erhöhung der Zyklenzahlen bewirken. Jedoch ist Lignin ein stark verzweigtes, langkettiges organisches Molekül, welches an vielen Stellen an der Bleidioxid-Elektrode, die mit einem Potential von 1,46 V vs. NHE ein für die Oxidation ausreichend hohes Oxidationsvermögen verfügt. Dies ist insbesondere zu beobachten, da diese Lignine eine tief rotbraune Färbung aufweisen, welche nach ca. 300

Zyklen komplett verschwindet und der Elektrolyt dann farblos wird. Somit wird durch die teilweise Reduktion von Bleidioxid zum einen die Effizienz der Zelle vermindert, da dieses nicht mehr als aktive Masse zur Verfügung steht, zum anderen wird das Additiv durch die oxidative Spaltung kleiner und die Wirkung vermindert sich drastisch. Es müsste also der Zelle in regelmäßigen Abständen wieder neu zugesetzt werden, was in der Praxis nicht erwünscht ist. Aus diesen Gründen wird HDTMA Tosylat als das geeignetste Mittel zur Verhinderung von Dendriten evaluiert.

7.6 Adhäsion

Die elektrochemische Obeflächenbehandlung bildet in der Zelle die Grundlage für das Aufwachsen weiterer Schichten. Diese Grundsicht muss jedoch auf dem eingesetzten Elektrodensubstrat eine ausreichende Haftung aufweisen. Die Adhäsion der beiden aktiven Massen Blei und Bleidioxid auf den verschiedenen Elektrodensubstraten wurde durch die Abscheidung aus einem Elektrolyten bestehend aus 0.7 M Pb und 1.0 M MSA ohne den Zusatz von Additiven jeweils in einem eigenen Versuchsaufbau bestimmt.

7.6.1 Effizienzen

In einem ersten Schritt wird die Effizienz für die Abscheidung der Schichten bestimmt. Diese wird gravimetrisch auf der gut gespülten und getrockneten Elektrode bestimmt, bevor die Adhäsion mittels eines Klebestreifens ermittelt wird. Die erhaltenen Ergebnisse der Effizienzen sind für die negative Elektrode in Tabelle 7.3 und für die positive Elektrode in Tabelle 7.4 dargestellt.

Tabelle 7.3: Vergleich der coulomb'schen Effizienzen der Halbzellenversuche für die Blei-Abscheidung im Vergleich zur Kapazität (20 mAh) bei einer Stromdichte von 20 mA/cm²).
Theoretische Abscheidung: 0.2319 g

Substrat	Gewogene Abscheidung	Effizienz
Graphit	0.1943 g	84 %
Edelstahl	0.0055 g	2 %*
Messing	0.1991 g	86 %

* sehr schlechte Haftung auf Stahl und Ablösung eines Großteils der aktiven Masse.

Tabelle 7.4: Vergleich der Effizienzen der Halbzellenversuche für die Bleidioxidabscheidung im Vergleich zur aufgetragenen Kapazität (20 mAh) bei einer Stromdichte von 20 mA/cm²).
Theoretische Abscheidung: 0.2680 g.

Substrat	Gewogene Abscheidung	Effizienz
Graphit	0.2674 g	100 %
Edelstahl	0.1666 g	63 %
Filz GFD 4.6 EA	0.2703 g	100 %
Filz KFD 2.5 EA	0.1355 g	51 %

Aus den Effizienzdaten ist ersichtlich, dass für die Bleiseite Messing eine sehr hohe Ausbeute aufweist, gefolgt von Graphit. Auf Edelstahl haftet die Bleiabscheidung kaum, was zu einer sehr geringen Effizienz führt. Für die Bleidioxidseite weisen die beiden Substrate Graphit und das Filz GFD 4.6 EA eine sehr hohe Effizienz auf. Es fällt jedoch auch auf, dass das Filz KFD 2.5 EA im Gegensatz dazu eine relativ geringe Effizienz aufweist, was in Abschnitt 7.6.2 genauer untersucht wird.

Die Adhäsionsuntersuchungen werden gemäß Abschnitt 6.4 durchgeführt. Dabei wird der Klebestreifen auf die abgeschiedene Fläche von 3,8 cm² mit einer Kraft von 10 N angepresst und anschließend abgezogen. Eine beispielhafte Darstellung ungenügender Adhäsion ist in Abbildung 7.28 dargestellt, während die Ergebnisse in den Tabellen 7.5 für die negative Elektrode und 7.6 für die positive Elektrode zusammengefasst sind.

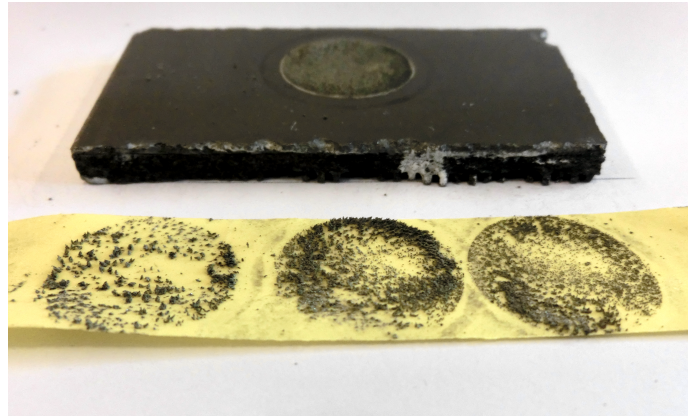


Abbildung 7.28: Resultat eines Adhäsionstests für die Bleiabscheidung mit Klebestreifen auf einem Elektrodensubstrat mit ungenügender Haftung. Einzelne Kristalle haften am Klebestreifen und werden von der Elektrode abgelöst.

Tabelle 7.5: Ergebnisse des Adhäsionstests auf den verschiedenen Substraten für die Haftung von Blei.

Substrat	Adhäsion
Graphit	++
AISI 304	–
Messing	+ + +

Tabelle 7.6: Ergebnisse des Adhäsionstests auf den verschiedenen Substraten für die Haftung von Bleidioxid.

Substrat	Adhäsion
Graphit	+ + +
AISI 304	–

Aus den Ergebnissen der Adhäsionstests kann geschlossen werden, dass von den planaren Elektroden für die Bleiseite Messing die beste Adhäsion aufweist und für die Bleidioxid-Seite Graphit. Die Adhäsionsuntersuchungen auf den getesteten graphitischen Filzen kann nicht zufriedenstellend durchgeführt werden, da sich von den Filzen Fasern ablösen und am Klebestreifen anhaften. Zur weiteren Charakterisierung werden deshalb Aufnahmen der beschichteten Filz-Elektrodenmaterialien mittels Rasterelektronenmikroskopie gemacht.

7.6.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Beim Vergleich der beiden Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen der Abbildungen 7.29 und 7.30 fällt sofort auf, dass die Abscheidung von Bleidioxid auf den verschiedenen Filzen deutlich unterschiedlich verläuft. Während sich bei GFD 4.6 EA gleichmäßige, dünne Schichten auf den einzelnen Fasern bilden (vergleiche vergrößerte Abbildung 7.31), sammelt sich die aktive Masse im Filz KFD 2.5 EA stark inhomogen verteilt als größere Kügelchen mit Durchmessern von 50 bis 100 μm im Filz an. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte der sechsfach höhere Durchtrittswiderstand von KFD 2.5 EA mit 30 Ωmm sein, verglichen mit 5 Ωmm für GFD 4.6 EA. Ein weiterer Grund für dieses Verhalten könnte auf die Reinheit des Materials zurückzuführen sein. Während die herstellungsbedingten Verunreinigungen bei KFD 2.5 EA bis zu 0,6% betragen, weist GFD 4.6 EA lediglich einen Gehalt von kleiner als 0,05% auf. Zusätzlich zu der inhomogenen Abscheidung auf KFD 2.5 EA ist aus Tabelle 7.4 ersichtlich, dass die Effizienz der Abscheidung von Bleidioxid auf diesem deutlich niedriger ausfällt als für die Abscheidung auf GFD 4.6 EA. Möglicherweise wird das Potential der OER durch diese Verunreinigungen herabgesetzt, wodurch diese Reaktion stark mit der Bleidioxid-Abscheidung konkurriert.

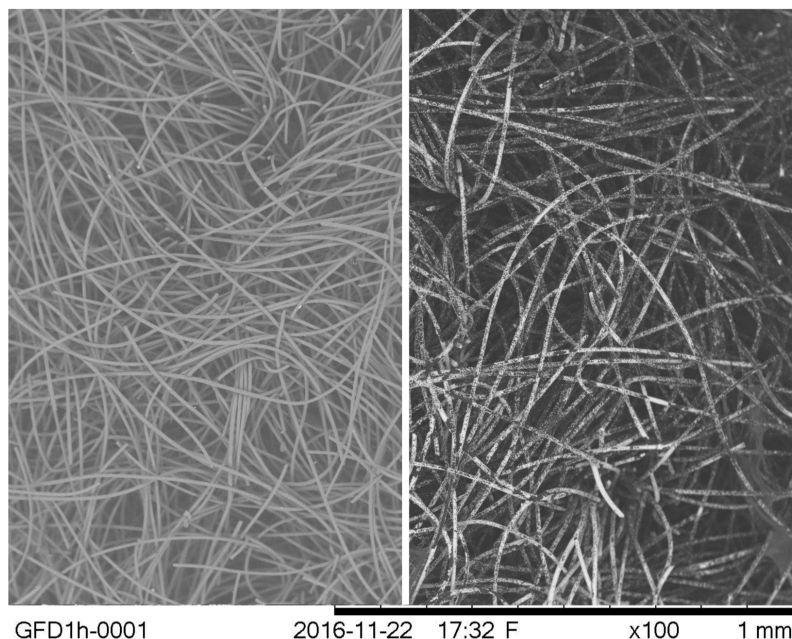


Abbildung 7.29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Elektrodenmaterials Sigracell® GFD 4.6 EA links vor und rechts nach der Abscheidung von Bleidioxid mit einer Vergrößerung von 100x. Die Abscheidung findet homogen auf der Oberfläche der Fasern statt.

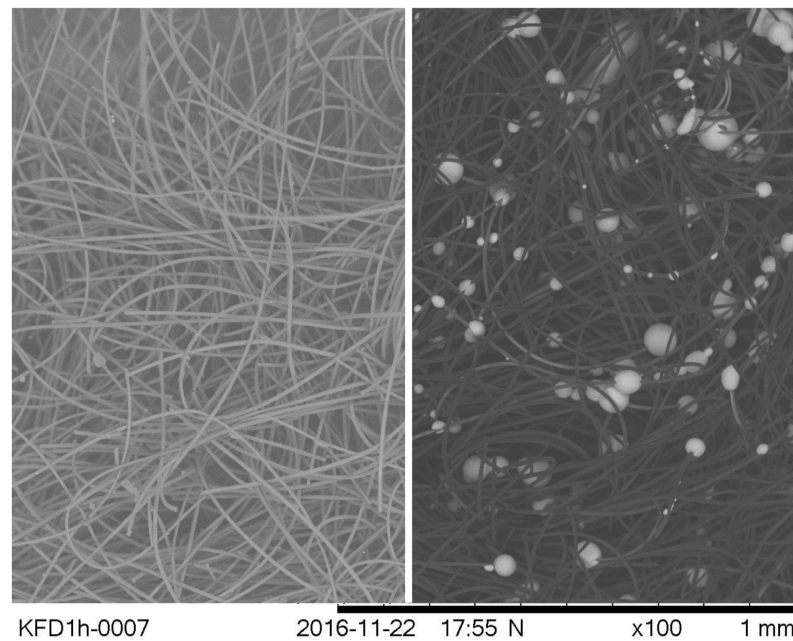


Abbildung 7.30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Elektrodenmaterials Sigracell® KFD 2.5 EA links vor und rechts nach der Abscheidung von Bleidioxid mit einer Vergrößerung von 100x. Die Abscheidung findet als Kügelchen zwischen den Fasern statt.

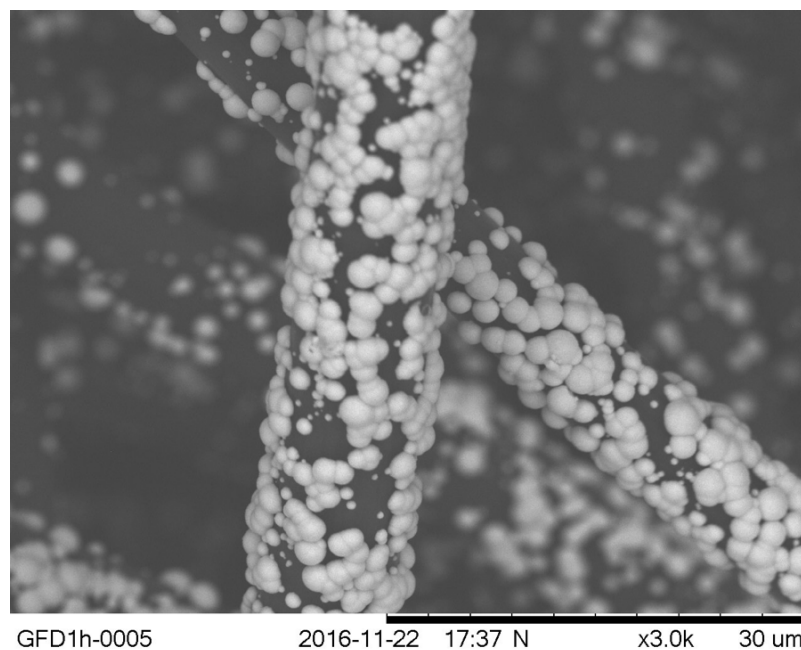


Abbildung 7.31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Elektrodenmaterials Sigracell® GFD 4.6 EA mit einer Vergrößerung von 3000x. Die einzelnen Bleidioxid-Hemisphären besitzen einen Durchmesser von weniger als 3 µm.

Aus den Adhäsionsuntersuchungen kombiniert mit den REM-Untersuchungen lässt sich schließen, dass sich für die Blei-Abscheidung Messing am besten eignet, während die Bleidioxid-Abscheidung am besten auf reinem Graphit oder auf GFD 4.6 EA stattfindet.

7.7 Elektroden

Durch die Adhäsionstests stellt sich heraus, dass sich Messing für die Abscheidung von Blei sehr gut eignet. Die Legierung CW508L (CuZn37) weist gemäß der Dechema Werkstofftafel⁴⁶ eine gute Beständigkeit in MSA auf, was auch experimentell bestätigt wird. Ein solches Blech eingelegt in 1 M MSA weist nach drei Monaten bei Raumtemperatur keinerlei Korrosionserscheinungen auf. Zudem wird der Einsatz in einer SLFB-Zelle als unkritisch angesehen, da sich während des Betriebs zu beinahe jedem Zeitpunkt eine galvanisierte Schicht von elementarem Blei auf der Elektrode befindet, welche den Kontakt der Elektrode mit der sauren Lösung verhindert. Für die Abscheidung von Bleidioxid wird GFD 4.6 EA favorisiert, aufgrund der stark vergrößerten Oberfläche und der damit verbundenen kleineren lokalen Stromdichte. Diese beiden Materialien werden im Folgenden eingehend untersucht.

7.8 Zyklische Voltammetrie

Zur Verifizierung der in Abschnitt 6.3 untersuchten Elektrodensubstrate bezüglich deren Eignung in einem SLFB-System wurden die verschiedenen Materialien mittels zyklischer Voltammetrie vermessen.

7.8.1 Negative Elektrode

Um den Einsatz von Messing und des darin enthaltenen Kupfers in einer SLFB zu verifizieren, werden verschiedene zyklische Voltammogramme aufgenommen. Diese werden jeweils mit und ohne den Einsatz von Kupfer auf der Bleiseite durchgeführt, um die Potentialfenster zu bestimmen. Alle gemessenen Potentiale sind dabei gegen Ag/AgCl angegeben. Zusätzlich wird der Einsatz von NaF als Additiv verifiziert. In einem ersten Schritt werden die Potentiale der Wasserstoff Freisetzung (engl. *Hydrogen Evolution Reaction* - HER) und OER an der Elektrode ermittelt. Für diese Messungen wird eine Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff in einem 1 M MSA-Elektrolyten ohne den Zusatz von Blei verwendet (Abbildung 7.32).

Dabei wird die HER bei Potentialen unter $-0,4\text{ V}$ beobachtet und OER bei Potentialen über $1,6\text{ V}$.

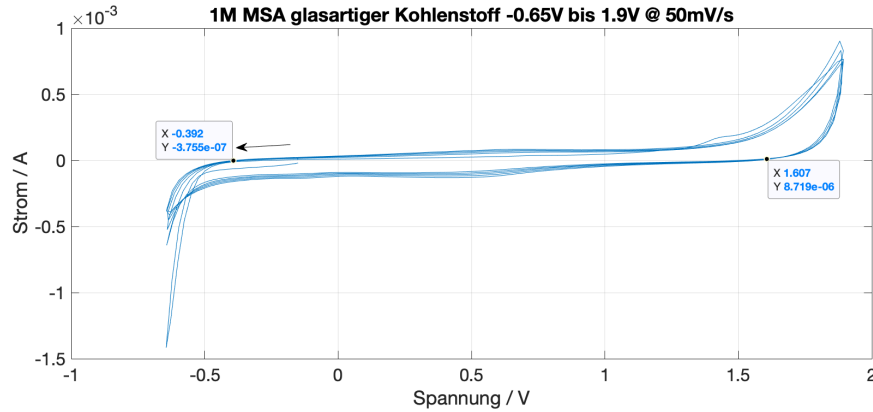


Abbildung 7.32: CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von $-0,65\text{ V}$ bis $1,9\text{ V}$ gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 50 mV/s .

Durch die Verwendung eines 1:100 verdünnten Elektrolyten bei konstanter Säurekonzentration ($7\text{ mM Pb}/1\text{ M MSA}$) können die Blei-Reduktions- und Oxidationspotentiale auf glasartigem Kohlenstoff bestimmt werden (Abbildung 7.33). Diese liegen bei $-0,278\text{ V}$ für die Reduktion und $-0,363\text{ V}$ für die Oxidation.

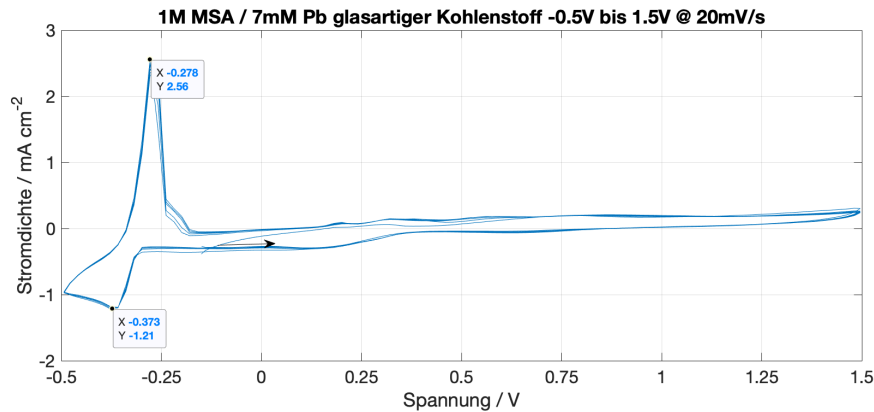


Abbildung 7.33: CV an glasartigem Kohlenstoff in einem $7\text{ mM Pb}^{\text{II}}/1\text{ M MSA}$ -Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 1.5 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s .

Da die Adhäsion von Blei auf Messing sehr gute Werte erzielt, sollte sichergestellt werden, dass sich bei den Potentialen, welche an der negativen Elektrode während der Zyklisierung anliegen, kein Kupfer aus dem Messing herauslösen kann. Dafür wird ein Elektrolyt aus 10 mM Kupfersulfat und 60 mM NaF in 1 M MSA angesetzt und vermessen (vergleiche Abbildung 7.34). Dabei zeigt sich, dass die Kupfer Potentiale bei $0,500\text{ V}$ für die Oxidations- und bei $0,100\text{ V}$ für die Reduktionsreaktion liegen. Somit ist im gewählten Potentialfenster

keine nennenswerte Oxidation des Kupfers in der Messingelektrode zu erwarten.

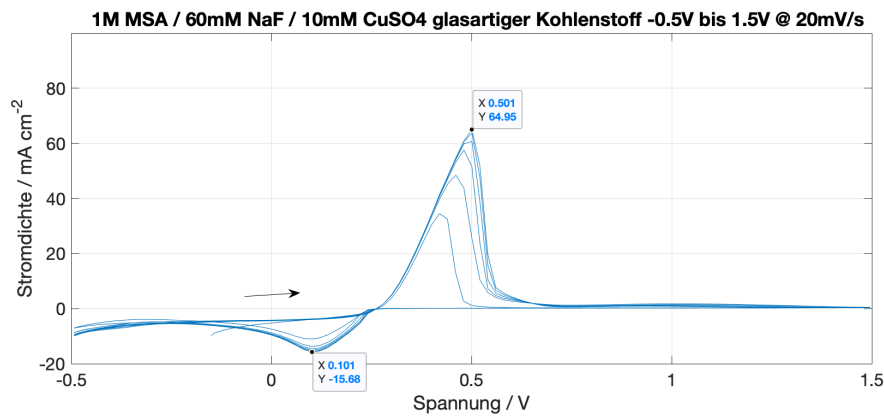


Abbildung 7.34: CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 10 mM Cu^{II}/60 mM NaF/1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 1.5 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Eine Messung des selben Elektrolyten an einer Messingelektrode ist in Abbildung 7.35 dargestellt. Dabei zeigt sich für Kupfer eine teilweise reversible Reaktion im Bereich um 0,260 V.

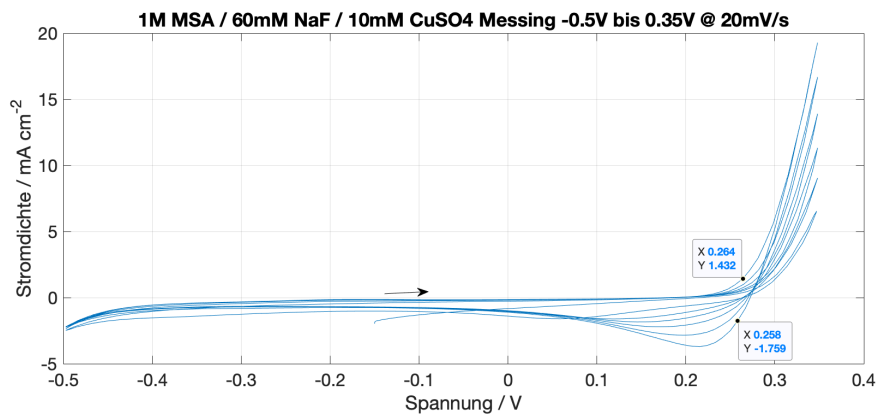


Abbildung 7.35: CV an Messing CW508L in einem 10 mM Cu^{II}/60 mM NaF/1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 0.35 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Zur vollständigen Charakterisierung der Blei-Abscheidung auf Messing wird wiederum ein verdünnter, bleihaltiger Elektrolyt mit 7 mM Pb^{II}//60 mM NaF in 1 M MSA an einer Messingelektrode über den erweiterten Bereich von -0,5 V bis 0,35 V vermessen. Dies ist in Abbildung 7.36 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die Bereiche der Blei-Redox-Reaktion und der Kupfer-Redox-Reaktion ca. 0,5 V auseinanderliegen, wodurch im Betrieb keine Probleme durch den Einsatz einer Messingelektrode und des darin enthaltenen Kupfers zu erwarten sind.

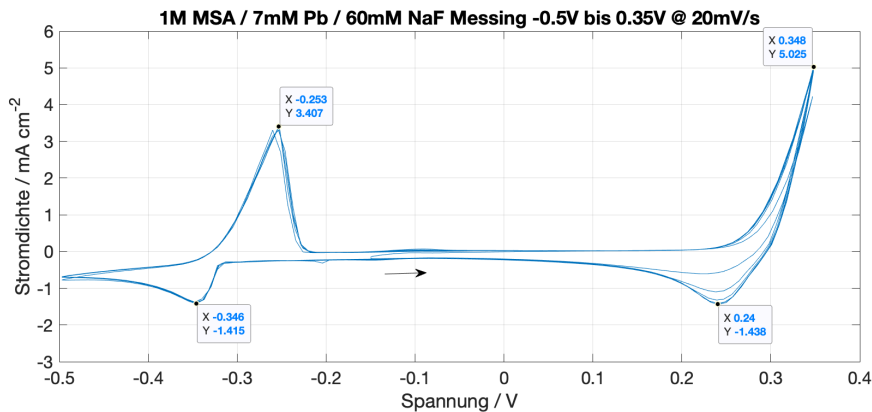


Abbildung 7.36: CV an Messing CW508L in einem 7 mM Pb^{II}/60 mM NaF/1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 0.35 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.

7.8.2 Positive Elektrode

Für den Einsatz als positive Elektrode in der SLFB wird GFD 4.6 EA favorisiert. Dieses Material wird durch die Charakterisierung mittels REM (Abschnitt 7.6.2) als sehr vielversprechend für den Einsatz als positive Elektrode angesehen. Aufgrund der verzweigten Faserstruktur steht eine deutlich vergrößerte Fläche für die Abscheidung zur Verfügung, was in einer niedrigeren lokalen Stromdichte resultiert. Allerdings lässt sich die effektive elektrochemisch aktive Fläche aufgrund der dreidimensionalen Struktur des Materials nur schwer bestimmen, daher werden nachfolgende CV mit dem absoluten Strom, anstelle der Stromdichte analysiert.

Die Oxidation von Blei(II) zu Bleidioxid läuft bei einem relativ hohen Potential ab, so dass diese Reaktion durchaus von der OER überlagert werden kann, welche an glasartigem Kohlenstoff bereits bei einem Potential von ca. 1,6 V gegen Ag/AgCl beginnt (vergleiche Abbildung 7.32). Nachfolgend, in Abbildung 7.37, ist die reversible Oxidation von Blei(II) an glasartigem Kohlenstoff dargestellt, wobei die Oxidations-Reaktion erst ab ca. 1,76 V stattfindet. Dies entspricht einer deutlichen Überlagerung mit der OER um mehr als 0,150 V. Die nachfolgende Reduktion weist einen Peak bei einem Potential von 1,3 V auf. Wird anstelle von glasartigem Kohlenstoff ein graphitisches Material (Schunk FU 4396) verwendet, erhöht sich das Oxidationspotential weiter auf 2,07 V gegen Ag/AgCl und konkurriert somit noch stärker mit der OER. Jedoch verlaufen die Kurven im CV gleichmäßiger als auf glasartigem Kohlenstoff, was vermutlich auf die gute Haftung von Bleidioxid auf Graphit zurückzuführen ist (vergleiche Abschnitt 7.6). Es scheint zudem, dass sowohl das Überpotential für die Bleidioxid-Abscheidung, als auch für die OER an Graphit gegenüber glasartigem Kohlenstoff

deutlich erhöht ist. Obwohl die Überlagerung deutlich sichtbar ist, lässt sich der Blei-Peak gut von der OER unterscheiden. Dies ist in Abbildung 7.38 dargestellt.

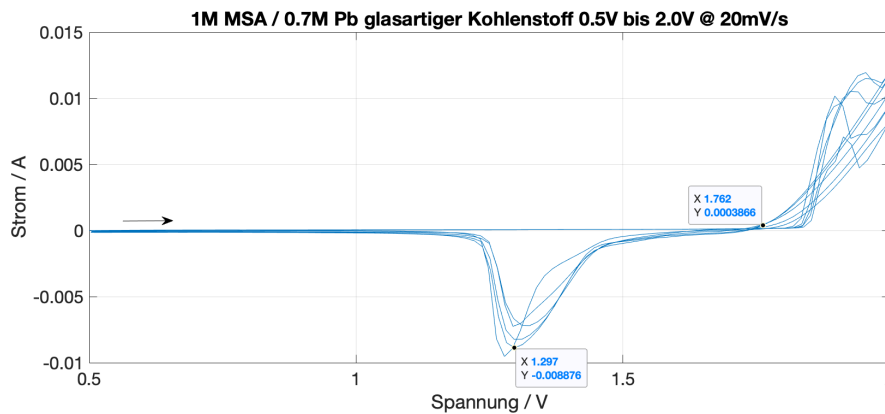


Abbildung 7.37: CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 0,7 M Pb^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von 0,5 V bis 2,0 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.

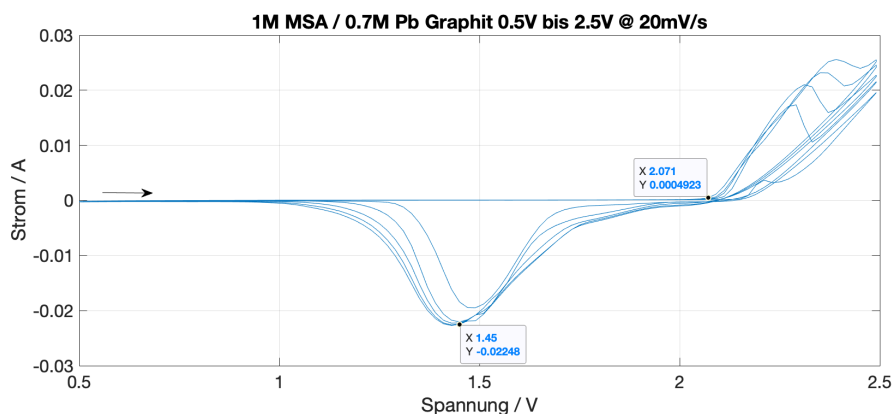


Abbildung 7.38: CV an FU 4396 in einem 0,7 M Pb^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von 0,5 V bis 2,5 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.

Um die Reversibilität der Oxidationsreaktion auf einem graphitischen Filz zu untersuchen, wird ein Stück GFD 4.6 EA in der entsprechenden Größe der Arbeitselektrode ($0,2 \text{ cm}^2$) auf einer graphitischen FU 4396 Elektrode vermessen. Das daraus resultierende CV zeigt eine deutliche Veränderung, wie in Abbildung 7.39 dargestellt. Verglichen mit dem reinen Graphit verschiebt sich die Oxidation um gut 0,12 V zu einem Potential von 1,95 V. Zusätzlich weist die nachfolgende Reduktion eine Potentialerhöhung von ca. 0,2 V und somit einen Peak bei ca. 1,65 V auf, was eine deutliche Verbesserung der Reversibilität darstellt. Außerdem ist aus dem CV ersichtlich, dass das Überpotential der OER weitgehend unbeeinflusst wird und somit die Blei-Oxidation nun nicht mehr so stark von der OER überlagert wird. Der Oxidationspeak an GFD 4.6 EA tritt dabei deutlich getrennt von der OER auf.

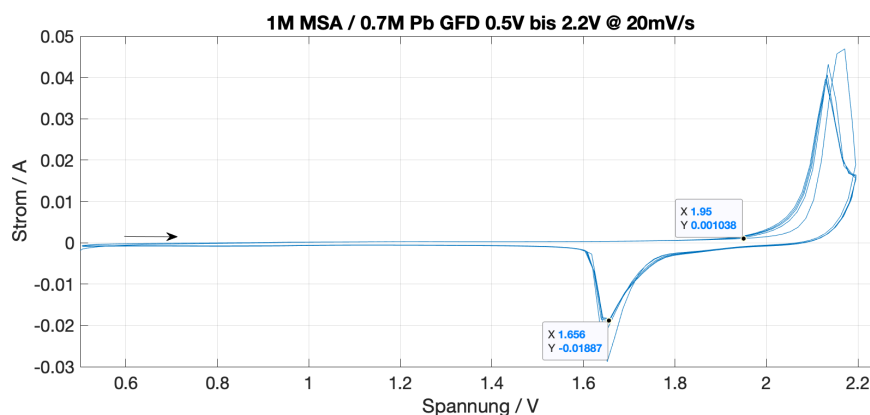


Abbildung 7.39: CV an GFD 4.6 EA in einem 0,7 M Pb^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von 0,5 V bis 2,2 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.

7.9 Rotierende Scheibenelektrode

Die RDE-Messungen von Blei werden ausschließlich im Bereich der negativen Elektrodenreaktion ausgewertet, da die Abscheidung von Bleidioxid auf glasartigem Kohlenstoff sehr problematisch verläuft und die Adhäsion für die Messung unzureichend ist. In Abbildung 7.40 sind die Stromrampen mit einer Rate von 50 mV/s für die Umdrehungsgeschwindigkeiten von 400, 900, 1600 und 2500 min^{-1} dargestellt.

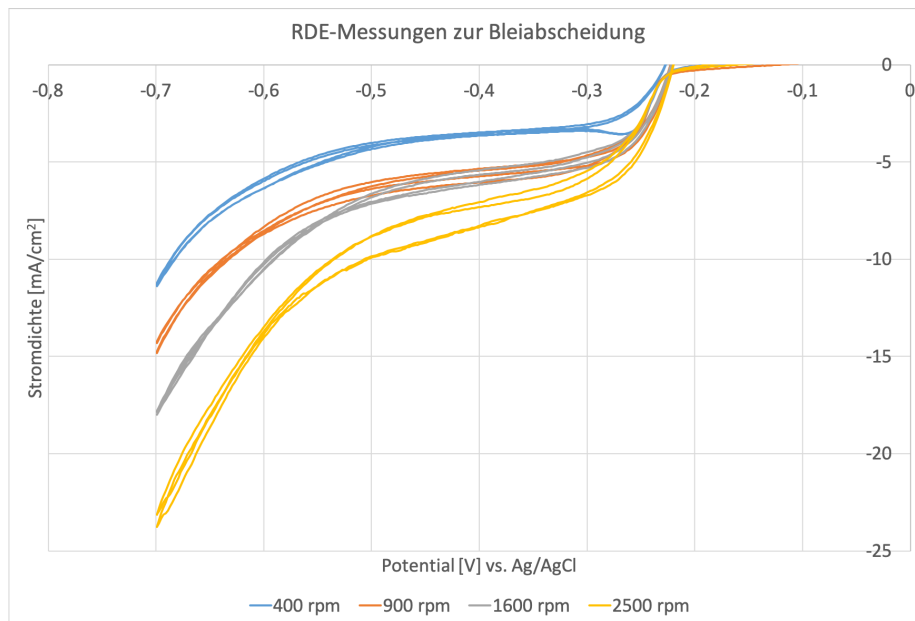


Abbildung 7.40: RDE-Messungen an glasartigem Kohlenstoff in einem $7 \text{ mM Pb}^{\text{II}}$ / 1 M-MSA Elektrolyten in einem Potentialbereich von $-0,1 \text{ V}$ bis $-0,7 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl mit verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten.

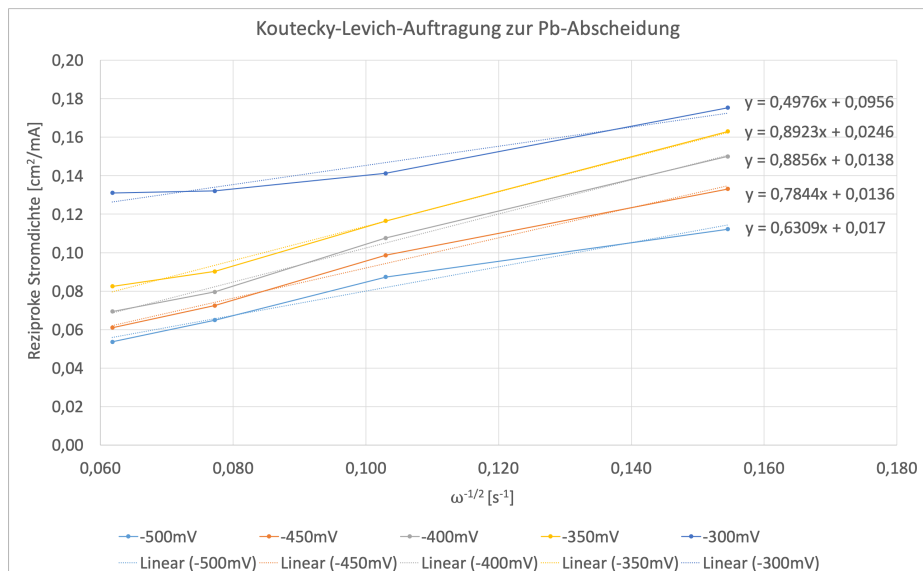


Abbildung 7.41: Koutecký-Levich Auftragung von Blei an glasartigem Kohlenstoff in einem $7 \text{ mM Pb}^{\text{II}}$ / 1 M MSA -Elektrolyten für verschiedene Potentiale von -280 mV bis -500 mV gegen Ag/AgCl mit Umdrehungsgeschwindigkeiten von 400, 900, 1600 und 2500 rpm.

Koutecký-Levich Auftragung

Eine Koutecký-Levich Auftragung für die negative Elektrodenreaktion wird für die Potentiale -280 mV , -300 mV , -350 mV , -400 mV , -450 mV und -500 mV (gegen Ag/AgCl) durchgeführt und ist in Abbildung 7.41 dargestellt. Dabei wird gezeigt, dass für Potentiale unter -350 mV ein deutlich linearer Verlauf auftritt und Y-Achsenabschnitte von weniger als $0,025\text{ cm}^2/\text{mA}$ erhalten werden. Ab diesen Potentialen treten somit an glasartigem Kohlenstoff kaum mehr Überspannungseffekte auf und die Reaktion läuft praktisch rein diffusionslimitiert ab, ohne nennenswerte kinetische Limitierungen. Durch den Reziprokwert des Y-Achsenabschnitts kann auf die kinetisch limitierende Stromdichte geschlossen werden, welche sich für das Potential von -350 mV auf rund $40\text{ mA}/\text{cm}^2$ berechnet. Dieser Wert sollte also durchaus erreichbar sein, wenn ein ausreichender Massentransport garantiert ist.

7.10 Erhöhte Zyklenstabilität

Aus den zuvor gewonnenen Erkenntnissen wird eine Zelle mit dem Ziel, eine möglichst hohe Zyklenzahl zu erzielen, aufgebaut (Zelle 22). Die Zelle läuft kontinuierlich über einen Zeitraum von mehr als 300 Tagen im Zyklenbetrieb und erreicht 7060 Zyklen. Die coulomb'schen Effizienzen liegen dabei in der Regel über 90 %, meist sogar über 95 %. Lediglich nach den Strippingvorgängen benötigt die Zelle einige Zyklen, um sich wieder zu stabilisieren - dies ist durch eine ansteigende Effizienz während fünf bis zehn Zyklen ersichtlich. Dabei wird eine Gesamteffizienz von mehr als 98 % erreicht (komplette Lademenge gegen die komplette Entlademenge, inklusive aller Strippingvorgänge). Dadurch wird gezeigt, dass die Reaktionen mit hoher Effizienz ablaufen und lediglich geringe Nebenreaktionen in Form von Korrosion, Verlust aktiver Masse oder Wasserspaltung auftreten. Nach jedem Stripping erfährt die Zelle einen erneuten Anstieg der Effizienzen durch eine lediglich partielle Entladung der ersten Zyklen nach der Konditionierung. Durch dieses Phänomen wird die immer wieder neu gebildete Konditionierungs-Schicht zusätzlich gestärkt und verhilft der Zelle zu einem sehr stabilen Zyklenbetrieb. Es ist allerdings ebenfalls ersichtlich, dass die Einbrüche des Strippings nur während der ersten 1000 Zyklen regelmäßig stattfinden. Dies ist der Fall, da zum Zeitpunkt des Programmierens des Prüfprogramms noch nicht mit Zyklenzahlen von mehr als 1000 gerechnet wird und somit das periodische Stripping lediglich für die ersten 1000 Zyklen implementiert ist. Alle Stripping-Vorgänge danach werden manuell durchgeführt, indem die Zelle nach einer kompletten Entladung unmittelbar in den Stripping-Schritt versetzt wird. Bemerkenswert ist dabei, dass die Zelle zwischenzeitlich über einen längeren Zeitraum kein Stripping erfährt. So zyklisiert die Zelle z.B. zwischen den Zyklen 4531 und 4966, nach einer

anfänglichen Stabilisierungsphase von sieben Zyklen, gleichmäßig mit coulomb'schen Effizienzen von mehr als 95%. Dies entspricht einer Spanne von 435 vollen Zyklen ohne jeglichen Eingriff oder Strippingvorgang.

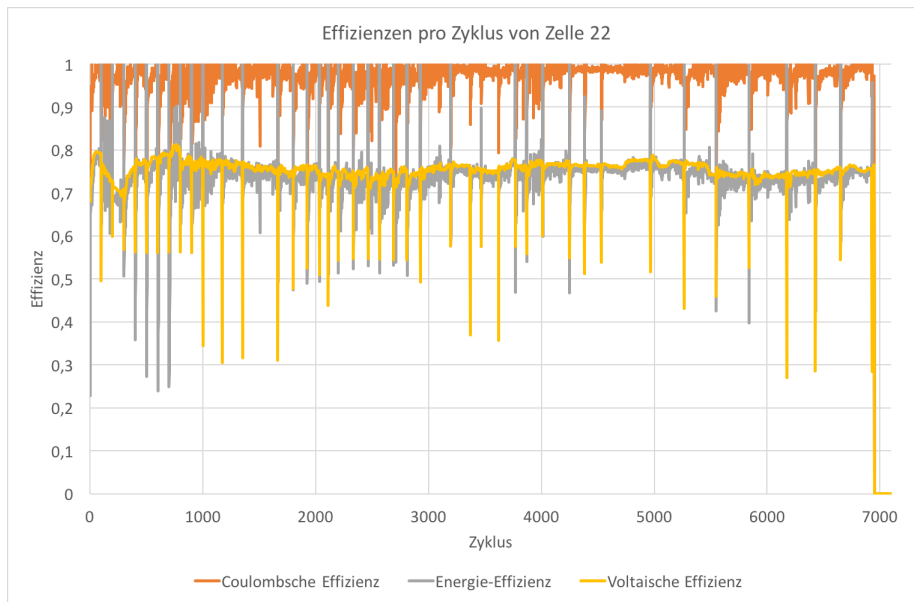


Abbildung 7.42: Coulomb'sche, Voltaische und Energie-Effizienzen pro Zyklus von Zelle 22 über einen Zeitraum von 7100 Zyklen.

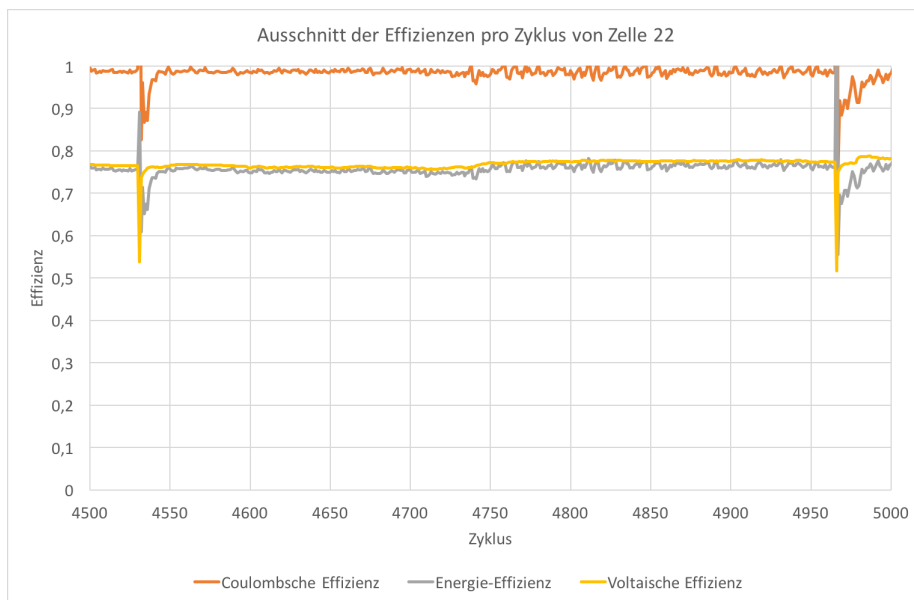


Abbildung 7.43: Effizienzen der Zyklen 4500 bis 5000 mit ununterbrochener Zyklierung während 435 Zyklen mit coulomb'schen Effizienzen von mehr als 95% zwischen Zyklus 4531 und Zyklus 4966.

Zudem verliert die Zelle durch leichte Leckage und Verdunstung über den gesamten Zeitraum ca. 50 ml des anfänglich vorhandenen Elektrolyten, was die Bedingungen gegenüber den Zellen kurzer Lebensdauer zusätzlich erschwert (höhere Entladetiefe und dadurch resultierende höhere Säurekonzentration).

In Abbildung 7.44 sind einzelne Zyklen in 1000er Schritten dargestellt. Aus der Überlagerung der Zyklen ist ersichtlich, dass sich die Potentiale kaum verändern und über die gesamte Lebensdauer der Zelle sehr stabil verlaufen. Lediglich der erste Zyklus weist eine Abweichung auf, welche durch die initiale Konditionierung der Zelle verursacht wird.

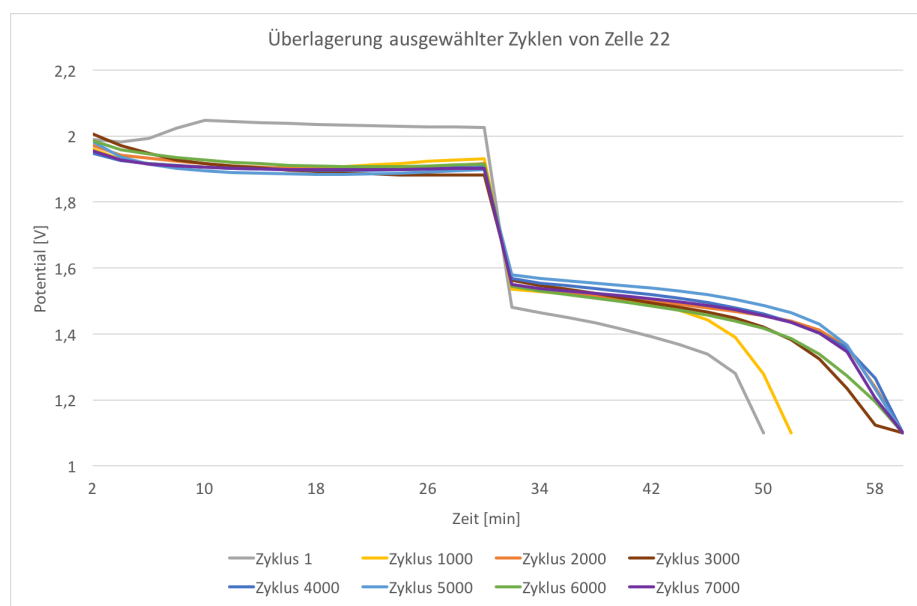


Abbildung 7.44: Überlagerung von ausgewählten Zyklen der Zelle 22 über eine Dauer von 7000 Zyklen.

Das Ende der Zyklierung der Zelle ist definiert durch das Erreichen einer coulomb'schen Effizienz von weniger als 60%, was ab Zyklus 7061 nicht mehr erfüllt ist (59%). Danach ist die Zelle kurzgeschlossen durch Kontakt der beiden aktiven Massen.

Eine Aufnahme der PMA ist in Abbildung 7.45 zu sehen. Es ist dabei ersichtlich, dass sich die Bleiseite nicht oder kaum dendritisch abscheidet, sich die Form der aktiven Masse jedoch stark räumlich ausprägt. Auch verändert sich die Rückseite der Elektrode während dem Zyklieren, was auf eine teilweise Beteiligung der Elektrode an den Reaktionen schließen lässt. Somit ist die Elektrode nicht gänzlich inert, sondern es findet während der Zyklen vermutlich eine teilweise Auflösung und Wiederabscheidung der Elektrode statt. Dies könnte in räumlich größeren Zellen schon deutlich früher zu Problemen führen. Durch ein Kriechen der PbO_2 -Seite bildet sich im unteren Teil der Zelle ein Kurzschluss.

Es muss dazu jedoch erwähnt werden, dass die Zelle nach Zyklus 7060 für weitere 1229 Zyklen betrieben wird, da das Zellversagen nicht unmittelbar entdeckt wird. Während dieser Zeit erfährt die Zelle eine stetige Ladung, jedoch findet keine oder kaum eine Entladung statt, da durch den Kurzschluss das Entladeschlusskriterium stets erreicht ist. Diese Tatsache verfälscht unter Umständen das Bild der PMA. Während der gesamten Zyklisierung hat sich ein leichter Niederschlag (PbO_2) im Vorratsgefäß gebildet, welcher quantitativ untersucht wird. Es handelt sich dabei um eine Masse von 0,994 g. Dies entspricht einem durchschnittlichen Verlust von 542 ppm PbO_2 pro Zyklus ($141 \mu\text{g}$ verlorene aktive Masse, bei 260 mg Abscheidung während 7060 Zyklen).



Abbildung 7.45: Aufnahme von schräg oben der geöffneten Zelle 23 nach beendetem Zyklenversuch. Im unteren Teil ist der Kontakt (Kurzschluss) der aktiven Masse ersichtlich.

7.11 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Messungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie werden an Zelle 22 durchgeführt, da diese Zelle die längste Zyklendauer aufwies. Es wird dabei ausschließlich der Elektrolytwiderstand der Zelle und dessen Änderung über die Zyklen betrachtet. Als Ersatzschaltbild dient ein vereinfachtes Schaltbild nach Randles ohne Warburg Element. Es besteht aus einem Widerstand R_1 , der den Elektrolyt beschreibt, kombiniert mit einem

Cole-Element (R_2 parallel zu CPE) (vergleiche Abbildung 3.3 in Abschnitt 3.5).

R_1 kann bei einer Auftragung im Nyquist-Plot (Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil - vergleiche Abbildung 7.46) aus dem X-Achsenabschnitt abgelesen werden.

Zum Vergleich der EIS-Spektren zu verschiedenen Zuständen der Zelle wird Zyklus 593 ausgewählt, da dieser die Zelle in einem Zustand direkt vor dem Strippingvorgang bei 600 Zyklen repräsentiert. Dabei wird die komplett geladene Zelle (93 % geladen) dem Ende desselben Zyklus (3 % geladen) gegenübergestellt (Abbildung 7.46 a)). Es ist ersichtlich, dass die Zelle im geladenen Zustand einen deutlich geringeren Innenwiderstand R_1 aufweist, was auf die erhöhte Säurekonzentration, sowie die Schicht der aktiven Masse auf den Elektrode zurückzuführen ist. Dabei erscheint der Halbkreis der entladenen Zelle im Nyquist Plot deutlich gestreckt. Zur Veranschaulichung des Stripping wird außerdem das Spektrum von Zyklus 593 mit dem von Zyklus 603, jeweils im geladenen Zustand, gegenübergestellt (Abbildung 7.46 b)). Dabei ist ersichtlich, dass der Innenwiderstand einer geladenen Zelle vor dem Stripping deutlich geringer ist, als derjenige einer geladenen Zelle direkt nach dem Stripping. Der Halbkreis ist danach wieder stark ausgeprägt und der Widerstand R_1 höher.

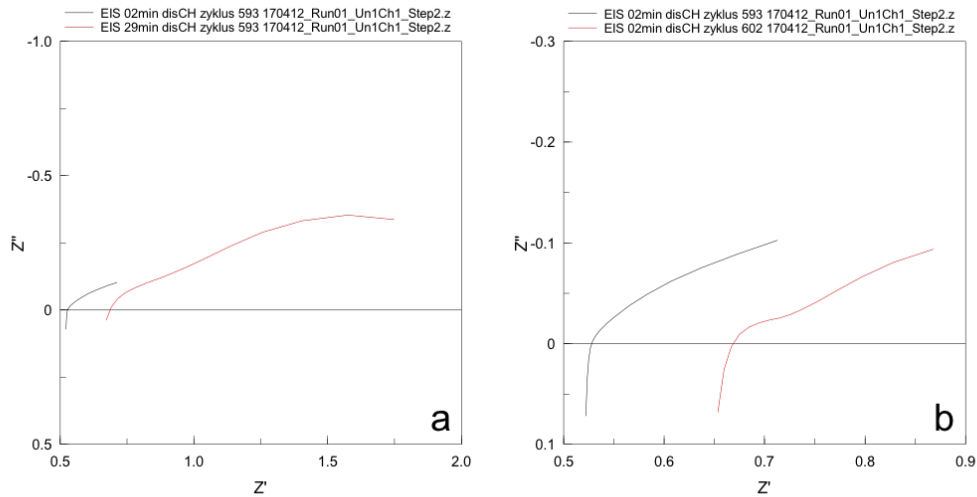


Abbildung 7.46: Nyquist-Diagramme der EIS Messungen von Zelle 22. Verglichen werden in Darstellung a) zwei Ladeszustände von Zyklus 593, einmal 93 % geladen (rot) und 7 % geladen (schwarz).

In Darstellung b) komplett geladen vor dem Stripping (rot) und komplett geladen nach dem Stripping (schwarz).

7.12 Skalierte Zelle

Die Zyklisierung von Zelle 23 mit einer um den Faktor fünf größeren aktiven Oberfläche läuft stabil und ununterbrochen über einen Zeitraum von 62 Tagen mit 1213 Lade- und Entladezyklen. Nach dem Stripping bei 1200 Zyklen verändert sich das Zyklendiagramm jedoch stark und die Zelle erreicht nicht mehr die ursprüngliche coulomb'sche Effizienz von $\geq 93\%$. Vermutlich hat sich zu diesem Zeitpunkt bereits ein Kurzschluss ereignet, weshalb das Stripping nicht vollständig durchgeführt werden kann. Ein Hinweis darauf liefert der kurze Potentialeinbruch während der Ladung von Zyklus 1181. Dies ist in Abbildung 7.47 dargestellt, wobei Zyklus 1181 mit einem Pfeil markiert ist. Das Ende der Zyklisierung der Zelle wird definiert durch das Erreichen einer coulomb'sche Effizienz von weniger als 60 %, was ab Zyklus 1214 nicht mehr erfüllt ist (54 %).

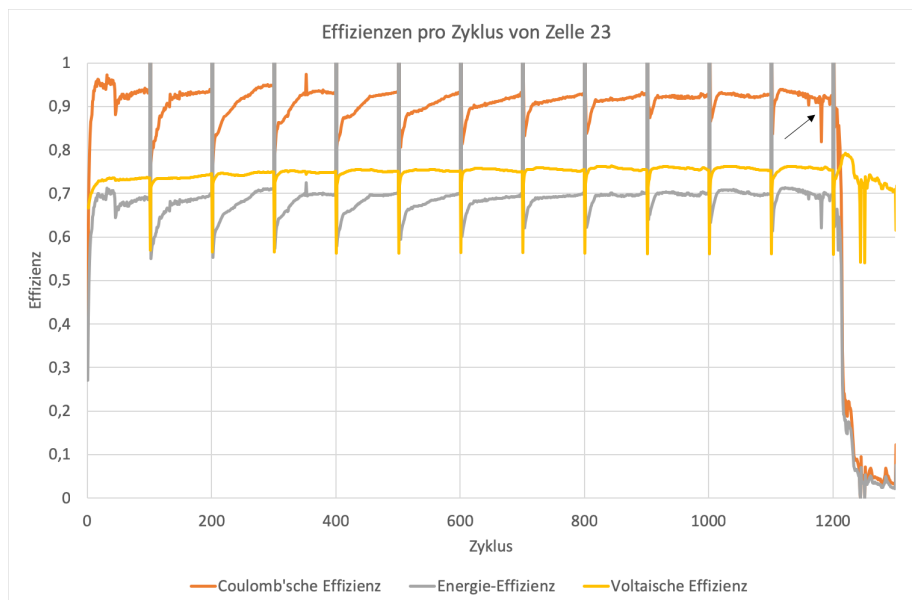


Abbildung 7.47: Coulomb'sche, Voltaische und Energie-Effizienzen pro Zyklus von Zelle 22 über eine Dauer von 1300 Zyklen. Der Pfeil markiert Zyklus 1181, dessen niedrigere Effizienz auf einen Kurzschluss deutet.

Die PMA hat ergeben, dass sich im unteren Bereich der Zelle dickere Schichten aus Blei ablagern, welche durch das Stripping nicht komplett entfernt werden können (vergleiche Abbildung 7.49). Möglicherweise wird dieser Effekt verstärkt, da bei dieser Zelle das Stripping auf ein Potential von 1,1 V limitiert ist, um die Messingelektrode nicht zu schädigen. Ein weiterer Grund könnte auch eine ungleichmäßige Durchströmung der Zelle aufgrund des relativ kleinen Einlasses in der Mitte der Zelle ohne weitere Durchmischung sein. Eine Strömungssimulation mit ANSYS CFX ergibt, dass sich in den Bereichen der Zelle wo

sich die Bleiansammlungen befinden, zwei starke Wirbel bilden und dadurch möglicherweise stagnante Zonen entstehen, welche eine nur ungenügende Elektrolytdurchmischung zur Folge haben (vergleiche Abbildung 7.48). Als Werte für die Strömungssimulation wird die Viskosität des Elektrolyten mit $1,64 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und eine Dichte von $1,25 \text{ g/ml}$ eingesetzt.³⁹

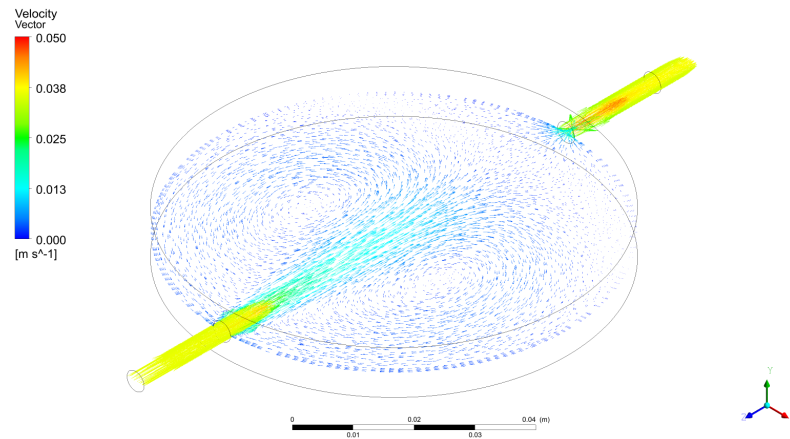


Abbildung 7.48: Strömungssimulation mittels ANSYS CFX von Zelle 23 mit einer Fließgeschwindigkeit von 225 ml/min , einer Viskosität von $1,64 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und einer Dichte von $1,25 \text{ g/ml}$.

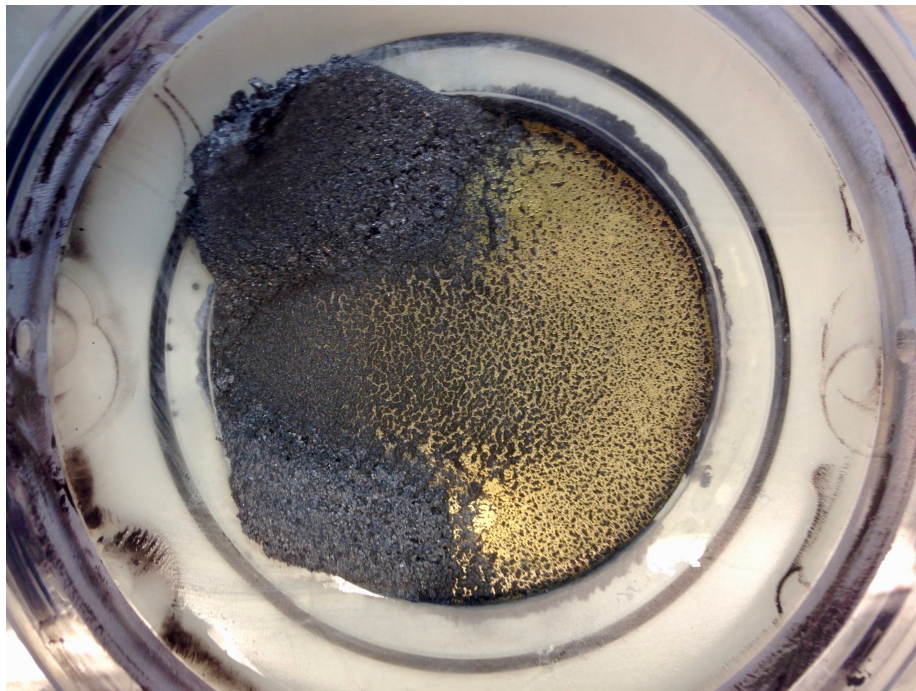


Abbildung 7.49: Zelle 23 nach Beendigung der Zyklisierung. Der Einlass befindet sich auf der linken Seite des Bilds. In diesem Bereich sind die Anhäufungen von Blei, welche einen Kurzschluss verursacht haben, deutlich sichtbar.

8 Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung einer Blei-Flow-Batterie mit hoher Zyklusfestigkeit. Dafür wurden verschiedene Additive, Elektrodenmaterialien und die Betriebsweise der Zelle untersucht und optimiert. Dabei stellte sich heraus, dass eine elektrochemische Oberflächenmodifikation der Elektroden für die SLFB Zellen eine wichtige Methode ist und Zyklenzahlen jenseits von 7000 ermöglicht - bis *dato* wurden in der Literatur maximal 3000 Zyklen für diese Technologie dokumentiert.

Diese hohe Zyklusfestigkeit konnte durch eine Kombination von drei verschiedenen Methoden realisiert werden: Eine elektrochemische Oberflächenmodifikation vor dem Zyklisieren der Zelle, eine Maskierung der Elektroden zur Verringerung des Kriechens der aktiven Massen während des Ladevorgangs und die Auswahl geeigneter Additive zur Verringerung der Dendritenbildung.

Die elektrochemische Oberflächenmodifikation spielt dabei eine Schlüsselrolle, da diese die gleichmäßige Abscheidung auf unterschiedlichen Elektrodenmaterialien ermöglicht. Dabei wird bei einem potentialgesteuerten Vorgang eine Startschicht aufgebracht, welche ein feinkristallines und kontrolliertes Aufwachsen der weiteren aktiven Massen begünstigt. Diese Behandlung kann *in situ* erfolgen und daher bei Bedarf jederzeit wiederholt werden, z.B. nach einem kompletten Stripping der Zellen zur Regeneration. Dieser Regenerationsvorgang konnte qualitativ mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht und verifiziert werden. Die Technologie der Oberflächenmodifikation bietet das Potential, auch die Zyklusfestigkeit von Hybrid-Flow-Systemen mit anderer Zellchemie zu erhöhen.⁴⁷

Die Zellen mit elektrochemisch modifizierten Elektroden erreichen sehr viel schneller die optimale Leistungsfähigkeit als Zellen ohne Oberflächenmodifikation (nach 6 Zyklen gegenüber 20 Zyklen), wobei die behandelten Zellen sehr stabile Zyklenverhalten aufweisen. Die in dieser Arbeit entwickelte Zelle mit erhöhter Zyklenstabilität konnte über einen Zeitraum von knapp einem Jahr ununterbrochen betrieben werden und hat dabei mehr als 7000 volle Lade- und Entladezyklen bei einer Stromdichte von 40 mA/cm^2 erreicht.

Die durchgeführten Transienten-Messungen lassen eine Aussage über die Schichtbeschaffenheit zu, die durch diese Oberflächenmodifikation erhalten wird. Ab einem Potential von 1.975 V findet ein komplexer Schichtbildungsvorgang statt, welcher für den nachfolgenden, homogenen Schichtaufbau wesentlich ist.

Eine Koutecký-Levich-Auftragung mittels einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) zeigte, dass die Bleiabscheidung in dem untersuchten System bis zu einer Stromdichte von 40 mA/cm^2 keiner kinetischen Limitierung unterliegt, was experimentell in einem Langzeit-test bestätigt wurde.

Das Problem der Kurzschlüsse durch das Ablösen und Kriechen von aktiven Massen im SLFB-System wurde weitgehend gelöst. Durch den Einsatz einer Hartblei- beziehungsweise Messing-Elektrode für die Bleiabscheidung und eines hochgradig porösen Filzmaterials für die Bleidioxidabscheidung kann die Haftung soweit verbessert werden, dass über den gesamten Zykluszeitraum kein nennenswerter Verlust der aktiven Massen eintritt. Dabei kommen die beiden Additive Hexadecyltrimethylammonium-Toluolsulfonat (HDTMA) und Natriumfluorid (NaF) zum Einsatz. HDTMA ermöglicht ein gleichmäßiges, nicht-dendritisches Abscheiden von Blei, während NaF eine gute Haftung von Bleidioxid auf der Elektrode begünstigt.

Eine hochskalierte Zelle mit einer Elektrodenfläche von 20 cm^2 zyklisierte stabil über eine Spanne von mehr als 1200 Zyklen. Somit konnte demonstriert werden, dass auch eine Vergrößerung der Elektrodenfläche durchaus möglich ist.

Die Untersuchungen mit hohen Zyklenzahlen wurden aus Zeitgründen an einzelnen Zellen durchgeführt und erlauben derzeit noch keine statistische Aussage über die Reproduzierbarkeit.

Durch die beschriebenen Methoden und deren Anwendung auf das Gebiet von SLFB-Zellen konnten vielversprechende Ansätze erarbeitet werden, um die Technologie der Hybrid-Flow-Batterien weiterzuentwickeln und damit kostengünstige sowie vermutlich langlebige Energiespeicher zu realisieren.

Abkürzungsverzeichnis

CPE Constant Phase Element

CV Cyclic Voltammetry

EIS Elektrochemische Impedanzspektroskopie

EPDM Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk; M-Gruppe

HDTMA Hexadecyltrimethylammonium

HER Hydrogen Evolution Reaction

IEM Ion Exchange Membrane

MMO Mixed Metal Oxide

MSA Methanesulfonic Acid

NHE Normal Hydrogen Electrode

OER Oxygen Evolution Reaction

PMA Post-Mortem-Analyse

PMMA Polymethylmethacrylat

PP Polypropylen

RDE Rotating Disk Electrode

REM Rasterelektronenmikroskopie

RFB Redox-Flow-Batterien

SLFB Soluble Lead Flow Battery

VRB Vanadium-Redox-Batterie

Literaturverzeichnis

- [1] A. Sternberg und A. Bardow. Power-to-what? - environmental assessment of energy storage systems. *Energy Environ. Sci.*, 8:389–400, 2015. doi: 10.1039/C4EE03051F.
- [2] A. Price. Electrical energy storage - a review of technology options. *Proceedings of the ICE - Civil Engineering*, 158(6):52–58, 2005. doi: 10.1680/cien.2005.158.6.52.
- [3] A. Hazza, D. Pletcher und R. Wills. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Preliminary studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(8):1773, 2004. doi: 10.1039/b401115e.
- [4] D. Pletcher und R. Wills. A novel flow battery—a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part II: Flow cell studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(8):1779, 2004. doi: 10.1039/b401116c.
- [5] D. Pletcher und R. Wills. A novel flow battery—a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). *Journal of Power Sources*, 149:96–102, 2005. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.048.
- [6] D. Pletcher und R. Wills. A novel flow battery—a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part IV: The influence of additives. *Journal of Power Sources*, 149:96–102, 2005. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.048.
- [7] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, J. C. T. Low, F. C. Walsh und R. G. A. Wills. A novel flow battery—a lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part V: Studies of the lead negative electrode. *Journal of Power Sources*, 180(1):621–629, 2008. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.024.
- [8] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, J. C. T. Low, F. C. Walsh und R. G. A. Wills. A novel flow battery—a lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VI: Studies of the lead dioxide positive electrode. *Journal of Power Sources*, 180(1): 630–634, 2008. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.025.

- [9] X. Li, D. Pletcher und F. C. Walsh. A novel flow battery-a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII: Further studies of the lead dioxide positive electrode. *Electrochimica Acta*, 54(20):4688–4695, 2009. doi: 10.1016/j.electacta.2009.03.075.
- [10] J. Collins, G. Kear, X. Li, J. C.T. Low, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F. C. Walsh und C. Zhang. A novel flow battery-a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VIII. the cycling of a 10cm×10cm flow cell. *Journal of Power Sources*, 195(6):1731–1738, 2010. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.044.
- [11] J. Collins, X. Li, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F. C. Walsh und C. Zhang. A novel flow battery-a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide. *Journal of Power Sources*, 195(9):2975–2978, 2010. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.109.
- [12] M. G. Verde, K. J. Carroll, Z. Wang, A. Sathrum und Y. S. Meng. Achieving high efficiency and cyclability in inexpensive soluble lead flow batteries. *Energy & Environmental Science*, 6(5):1573–1581, 2013. doi: 10.1039/C3EE40631H.
- [13] A. Oury, A. Kirchev, Y. Bultel und E. Chainet. $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ cycling in methanesulfonic acid and mechanisms associated for soluble lead-acid flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 71:140–149, 2012. doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.116.
- [14] Sathrum, A. J. Grids soluble lead flow battery technology, arpa-e presentation. URL <https://www.energy.gov/sites/prod/files/ESS%202012%20Peer%20Review%20-%20GRIDS%20Soluble%20Lead%20Flow%20Battery%20Technology%20-%20Aaron%20Sathrum,%20General%20Atomics.pdf>. Zugriff:01.04.2019.
- [15] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Hoboken, NJ, 95. Auflage, 2015. ISBN 9781482208672.
- [16] P. Hülser. Verwendung organischer Additive bei der elektrolytischen Band- und Rohrbeschichtung mit Zink und Zinklegierungen. *Galvanotechnik*, 91(9):2440–2448, 2000.
- [17] M. Ryl, Enthone, mündliche Kommunikation, Langenfeld, 05.07.2017.
- [18] H. W. Dettner und J. Elze. *Handbuch der Galvanotechnik*. Hanser, München, 2. Auflage, 1964.
- [19] Institut für Normung. Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle. *DIN 50957*, 1978.

-
- [20] Gamry Instruments. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. URL <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. Zugriff: 01.04.2019.
- [21] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, Luxemburg, 2014. ISBN 9871461489320.
- [22] P. Mauracher und E. Karden. Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification. *Journal of Power Sources*, 67:69–84, 1997. doi: 10.1016/S0378-7753(97)02498-1.
- [23] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2005. ISBN 9783527310685.
- [24] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ, 2. Auflage, 2000. ISBN 9780471043720.
- [25] V. G. Levich. *Physiochemical Hydrodynamics*. Prentice Hall, 1st. Auflage, 1962. ISBN 9780136744405.
- [26] Pine research instrumentation. Rotating electrode theory. URL <https://www.pineresearch.com/shop/knowledgebase/rotating-electrode-theory/>. Zugriff: 01.04.2019.
- [27] R. J. Remick und P. G. P. Ang. Electrically rechargeable anionically active reduction-oxidation electrical storage-supply system, 1984. US Patent 4485154.
- [28] M. Skyllas-Kazacos und R. G. Rychcik, M. und Robins. All vanadium redox battery, 1986. AU Patent 575247.
- [29] M. Skyllas-Kazacos. Efficient vanadium redox flow cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(12):2950, 1987. doi: 10.1149/1.2100321.
- [30] H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao und B. Yi. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 51(28):6304–6312, 2006. doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.106.
- [31] W. Kangro und H. Pieper. Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten. *Electrochimica Acta*, 7(4):435–448, 1962. doi: 10.1016/0013-4686(62)80032-2.

- [32] L. H. Thaller. Electrically rechargeable redox flow cell, 1976. US Patent 3996064.
- [33] S. P. S. Badwal, S. S. Giddey, C. Munnings, A. I. Bhatt und T. Hollenkamp. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry*, 2 (79), 2014. doi: 10.3389/fchem.2014.00079.
- [34] D. Linden und T. B. Reddy, editors. *Handbook of batteries*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York, NY, 3. Auflage, 2002. ISBN 0071359788.
- [35] Energy Storage Association. Iron-chromium (ICB) flow batteries, 2015. URL <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/iron-chromium-icb-flow-batteries>. Zugriff: 01.04.2019.
- [36] M. Krishna, E. J. Fraser, R. Wills und F. Walsh. Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *Journal of Energy Storage*, 15:69–90, 2018. doi: 10.1016/j.est.2017.10.020.
- [37] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta und P. Janney. Environmental benefits of methanesulfonic acid. comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 1:127–140, 1999. doi: 10.1039/A900157C.
- [38] M. Krishna, R. G. A. Wills, A. A. Shah, D. Hall und J. Collins. The separator-divided soluble lead flow battery. *Journal of Applied Electrochemistry*, (48):1031–1041, 2018. doi: 10.1007/s10800-018-1230-2.
- [39] M. Krishna, L. P. J. Wallis, R. Wills, A. Hall und A. A. Shah. Measurement of key electrolyte properties for improved performance of the soluble lead flow battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(29):18491–1849, 2017. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.004.
- [40] L. P. J. Wallis und R. Wills. Membrane divided soluble lead battery utilising a bismuth electrolyte additive. *Journal of Power Sources*, 247:779–806, 2014. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.026.
- [41] K. P. Narasimham und H. K. V. Udupa. Electrodeposition of lead dioxide and its applications. *Proceedings of the Indian national Science Academy*, 48(4):346–361, November 1982.
- [42] J. C. Grigger. Method of electroplating lead dioxide, 1955. US Patent 2945790A.
- [43] M. Jordan. *Modern Electroplating*. Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ, 5. Auflage,

2010. ISBN 9780470167786.

- [44] F. Johns. Spreizmittel für die aktive Masse einer negativen Elektrode, Verwendung eines Succinats oder von Iminodibernsteinsäure als Spreizmittel, Akkumulator und Platte für diesen, 2010. DE Patent 102008053509B3.
- [45] A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. V. Gruzdeva, T. V. Luk‘yanenko und F. I. Danilov. Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions. *Journal of Power Sources*, 191:103–110, 2009. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.054.
- [46] Dechema. Dechema corrosion handbook. URL <http://dechema.de/en/chb.html>. Zugriff: 01.04.2019.
- [47] M. Lanfranconi, G. Y. Champagne und H-J. Lilienhof. Soluble lead flow battery and conditioning method. PCT Patent-Anmeldung, 23.06.2017, PCT/EP2017/065603.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Daniell-Element mit Zink-Stab als Anode, Kupfer-Stab als Kathode und schwefelsaurem Elektrolyten.	5
2.2	Organische Additive besetzen die Rauheitsspitzen der Elektrode und führen zu einer Einebnung des Schichtwachstums. ^{Angelehnt an 16}	11
3.1	Schematische Darstellung einer Hull-Zelle zur Vermessung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten.	14
3.2	Charakteristische Kennlinie einer SLFB-Zelle mit den charakteristischen Bereichen Aktivierung (bei geringen Stromdichten), ohmscher Widerstand (bei mittleren Stromdichten) und Diffusionslimitierung (bei hohen Stromdichten).	16
3.3	Für die Interpretation der EIS-Messungen verwendetes stark vereinfachtes Ersatzschaltbild nach Randles mit den Komponenten R_1 , R_2 und CPE	19
3.4	Idealisierte Darstellung eines zyklischen Voltammogramms einer reversiblen Reaktion in Lösung unter Diffusionskontrolle.	20
3.5	Schematische Darstellung einer Koutecký-Levich Analyse mit träger Kinetik. Die Potentialpunkte bei 350 mV (Plateau) verlaufen im Koutecký-Levich-Plot linear mit einem Y-Achsenabschnitt von 0.	24
4.1	Schematische Darstellung einer Redox-Flow-Batterie mit den wichtigsten Massentransportphänomenen.	26
6.1	Aufnahme der Testzelle mit Anschlüssen für die Elektrolyt-Umwälzung, sowie den Kupfer-Stromabnehmern der Elektroden für den Anschluss an den Batterietester.	40

6.2	Schematische Darstellung einer verwendeten Testzelle mit Endplatten (1), Elektroden (2), Maskendichtung (3), Maske (4), Kammerdichtung (5) sowie der Reaktionskammer (6). Die Maske minimiert dabei die perpendikuläre Zellfläche zu den Elektroden.	41
6.3	Schematische Darstellung einer verwendeten Testzelle mit einer aktiven Fläche von $19,6\text{ cm}^2$. Von außen nach innen sind die Endplatten(1), Masken(2) und die Reaktionskammer(3) dargestellt. Die Elektroden werden zwischen Masken und Endplatten positioniert.	54
7.1	Ausschnitt aus dem Zyklendiagramm von Zelle 8. Dabei ist der charakteristische Ladeverlauf einer SLFB Zelle erkennbar.	58
7.2	Coulomb'sche Effizienzen sowie die kumulierten coulomb'schen Effizienzen der einzelnen Zyklen einer SLFB Zelle (Zelle 8 Graphit // MSA+Pb // Graphit) aufgetragen gegen die Zyklenzahl. Werte über 1 resultieren aus unvollständigen Entladungen vorhergehender Zyklen.	58
7.3	Kumulierte coulomb'sche Effizienzen ausgewählter SLFB Zellen aufgetragen gegen die Zyklenzahl mit Hervorhebung der α -Region.	59
7.4	Überlagerte Diagramme ausgewählter Zyklen einer SLFB-Zelle (Zelle 8 Graphit // MSA+Pb // Graphit). Darin ersichtlich ist der Verlauf der Ladepotentiale der einzelnen Zyklen.	60
7.5	Kumulierte coulomb'sche Effizienzen ausgewählter SLFB-Zellen aufgetragen gegen die Zyklenzahl, begrenzt auf die α -Region der jeweiligen Zelle.	61
7.6	Aufnahme einer 8 cm^2 Testzelle nach beendetem Versuch. Die weitere Zyklierung wurde durch Kurzschlüsse der beiden aktiven Massen im unteren Bereich der Zelle unmöglich.	64
7.7	Dendritische Abscheidung von Blei während des Zyklierens (Zelle 9 AISI 304 // MSA+Pb // AISI 304).	64
7.8	Kriechen von Blei(IV)-Oxid während des Zyklierens (Zelle 16 Graphit // MSA+Pb // Graphit).	65
7.9	Abscheidung von PbO_2 auf einer Bipolarplatte vom Typ FU 4396 mit klar definiertem Rand.	66

7.10	Transiente Stromantwort von Zelle 11 für verschiedene Potentiale. Eine <i>unmittelbare</i> Stromantwort wird ab einem Potential von 1,95 V erhalten	69
7.11	Transiente Stromantworten von Zelle 17 für verschiedene Potentiale mit Kennzeichnung der verschiedenen Peaks. Die ungebrochenen Pfeile kennzeichnen die <i>unmittelbaren</i> , und die gestrichelten die <i>progressiven</i> Signale.	69
7.12	Transiente Stromantworten von Zelle 17 für verschiedene Potentiale; detaillierte Ansicht der <i>unmittelbaren</i> Signale welche ab einem Potential von 1,975 V ausgeprägt sind.	70
7.13	Transiente Stromantwort von Zelle 19 für verschiedene Potentiale mit Kennzeichnung der verschiedenen Transienten Peaks. Die ungebrochenen Pfeile kennzeichnen die <i>unmittelbaren</i> und die gestrichelten die <i>progressiven</i> Signale.	70
7.14	Transiente Stromantworten von Zelle 19 für verschiedene Potentiale, detaillierte Ansicht der <i>unmittelbaren</i> Signale welche ab einem Potential von 1.975 V ausgeprägt sind.	71
7.15	Transiente Stromantwort von Zelle 19 für verschiedene Potentiale; detaillierte Ansicht der <i>progressiven</i> Transienten welche ab einem Potential von 1.95 V ausgeprägt sind.	71
7.16	Messung der Strom-Transienten von Verde <i>et al.</i> ¹² Die gestrichelten Linien stellen dabei die Potentiale dar und die ungebrochenen die gemessenen Stromkurven.	72
7.17	Vergleich der <i>unmittelbaren</i> Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde <i>et al.</i> Ersichtlich ist die starke Inhibition von PEG (Zelle 11) anhand der großen Abweichung.	73
7.18	Vergleich der Peakhöhe der <i>progressiven</i> Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde <i>et al.</i> Ersichtlich ist eine gute Übereinstimmung der Bereiche der Zellen 17 und 19 sowie eine leichte Abweichung von der Referenz.	74
7.19	Vergleich der Zeit der <i>unmittelbaren</i> Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde <i>et al.</i> Ersichtlich ist die gute Vergleichbarkeit der Schichtbildungszeiten auf den unterschiedlichen Elektroden substraten. . . .	74

7.20	Vergleich der Zeit der <i>progressiven</i> Transienten untereinander und mit den Ergebnissen von Verde <i>et al.</i> Die Daten weisen dabei eine hohe Fehlerbehaftung auf, wegen Überlagerungen mit den anderen Signalen.	75
7.21	Vergleich der <i>faradayschen</i> Ströme untereinander und mit den Ergebnissen von Verde <i>et al.</i> Ersichtlich sind die niedrigen Ströme bei Potentialen unter 1.85 V bei allen durchgeführten Messungen.	76
7.22	Vergleich der <i>faradayschen</i> Ströme untereinander und mit den Ergebnissen von Verde <i>et al.</i> unter Berücksichtigung der Stromdichte nach dem <i>unmittelbaren</i> Peak.	76
7.23	Darstellung der Effizienzen gegen die Zyklenzahl von Zelle 8 ohne elektrochemische Oberflächenbehandlung.	77
7.24	Darstellung der Effizienzen gegen die Zyklenzahl von Zelle 17 mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung.	78
7.25	Vergleich von Zyklus 35 (Plateaubereich) einer Zelle mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung bei 1,975 V (Zelle 16) mit dem entsprechenden Zyklus einer Referenzzelle ohne elektrochemische Oberflächenbehandlung (Zelle 8).	80
7.26	Darstellung der maximal erreichten Stromdichte mit gleichmäßiger Abscheidung von Bleidioxid auf Stahl.	80
7.27	Darstellung der maximal erreichten Stromdichten mit glänzender, dendritenfreier Abscheidung von Blei auf Messing.	81
7.28	Resultat eines Adhäsionstests für die Bleiabscheidung mit Klebestreifen auf einem Elektrodensubstrat mit ungenügender Haftung. Einzelne Kristalle haften am Klebestreifen und werden von der Elektrode abgelöst.	84
7.29	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Elektrodenmaterials Sigracell® GFD 4.6 EA links vor und rechts nach der Abscheidung von Bleidioxid mit einer Vergrößerung von 100x. Die Abscheidung findet homogen auf der Oberfläche der Fasern statt.	85
7.30	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Elektrodenmaterials Sigracell® KFD 2.5 EA links vor und rechts nach der Abscheidung von Bleidioxid mit einer Vergrößerung von 100x. Die Abscheidung findet als Kügelchen zwischen den Fasern statt.	86

7.31 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Elektrodenmaterials Sigracell® GFD 4.6 EA mit einer Vergrößerung von 3000x. Die einzelnen Bleidioxid- Hemisphären besitzen einen Durchmesser von weniger als 3 µm.	86
7.32 CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0,65 V bis 1,9 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 50 mV/s.	88
7.33 CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 7 mM Pb ^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 1.5 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.	88
7.34 CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 10 mM Cu ^{II} /60 mM NaF/1 M MSA- Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 1.5 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.	89
7.35 CV an Messing CW508L in einem 10 mM Cu ^{II} /60 mM NaF/1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 0.35 V gegen Ag/AgCl mit einer Sc- anrate von 20 mV/s.	89
7.36 CV an Messing CW508L in einem 7 mM Pb ^{II} /60 mM NaF/1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 0.35 V gegen Ag/AgCl mit einer Sc- anrate von 20 mV/s.	90
7.37 CV an glasartigem Kohlenstoff in einem 0.7 M Pb ^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von 0,5 V bis 2,0 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.	91
7.38 CV an FU 4396 in einem 0,7 M Pb ^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Poten- tialbereich von 0,5 V bis 2,5 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.	91
7.39 CV an GFD 4.6 EA in einem 0,7 M Pb ^{II} /1 M MSA-Elektrolyten in einem Potentialbereich von 0,5 V bis 2,2 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s.	92
7.40 RDE-Messungen an glasartigem Kohlenstoff in einem 7 mM Pb ^{II} / 1 M-MSA Elektrolyten in einem Potentialbereich von -0,1 V bis -0,7 V gegen Ag/AgCl mit verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten.	93

7.41 Koutecký-Levich Auftragung von Blei an glasartigem Kohlenstoff in einem 7 mM Pb^{II} / 1 M MSA-Elektrolyten für verschiedene Potentiale von -280 mV bis -500 mV gegen Ag/AgCl mit Umdrehungsgeschwindigkeiten von 400, 900, 1600 und 2500 rpm.	93
7.42 Coulomb'sche, Voltaische und Energie-Effizienzen pro Zyklus von Zelle 22 über einen Zeitraum von 7100 Zyklen.	95
7.43 Effizienzen der Zyklen 4500 bis 5000 mit ununterbrochener Zyklisierung während 435 Zyklen mit coulomb'schen Effizienzen von mehr als 95% zwischen Zyklus 4531 und Zyklus 4966.	95
7.44 Überlagerung von ausgewählten Zyklen der Zelle 22 über eine Dauer von 7000 Zyklen.	96
7.45 Aufnahme von schräg oben der geöffneten Zelle 23 nach beendetem Zyklusversuch. Im unteren Teil ist der Kontakt (Kurzschluss) der aktivem Massen ersichtlich.	97
7.46 Nyquist-Diagramme der EIS Messungen von Zelle 22. Verglichen werden in Darstellung a) zwei Ladeszustände von Zyklus 593, einmal 93 % geladen (rot) und 7 % geladen (schwarz). In Darstellung b) komplett geladen vor dem Stripping (rot) und komplett geladen nach dem Stripping (schwarz).	98
7.47 Coulomb'sche, Voltaische und Energie-Effizienzen pro Zyklus von Zelle 22 über eine Dauer von 1300 Zyklen. Der Pfeil markiert Zyklus 1181, dessen niedrigere Effizienz auf einen Kurzschluss deutet.	99
7.48 Strömungssimulation mittels ANSYS CFX von Zelle 23 mit einer Fließgeschwindigkeit von 225 ml/min , einer Viskosität von $1,64 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und einer Dichte von $1,25 \text{ g/ml}$	100
7.49 Zelle 23 nach Beendigung der Zyklisierung. Der Einlass befindet sich auf der linken Seite des Bilds. In diesem Bereich sind die Anhäufungen von Blei, welche einen Kurzschluss verursacht haben, deutlich sichtbar.	100

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung der Teilreaktionen von Redoxreaktionen.	4
2.2	Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe.	5
6.1	Zellparameter der Vollzellen-Experimente.	50
7.1	Daten zu den Transienten von Verde <i>et al.</i> aus Abbildung 7.16 entnommen.	72
7.2	Vergleich der gesamten coulomb'schen Effizienzen, Energieeffizienzen und voltaischen Effizienzen über die Zyklenlebensdauer einer Zelle mit elektrochemischer Oberflächenbehandlung (Zelle 17) gegenüber einer Zelle ohne Behandlung (Zelle 8).	79
7.3	Vergleich der coulomb'schen Effizienzen der Halbzellenversuche für die Blei-Abscheidung im Vergleich zur Kapazität (20 mAh) bei einer Stromdichte von 20 mA/cm ²). Theoretische Abscheidung: 0.2319 g	83
7.4	Vergleich der Effizienzen der Halbzellenversuche für die Bleidioxidabscheidung im Vergleich zur aufgetragenen Kapazität (20 mAh) bei einer Stromdichte von 20 mA/cm ²). Theoretische Abscheidung: 0.2680 g.	83
7.5	Ergebnisse des Adhäsionstests auf den verschiedenen Substraten für die Haftung von Blei.	84
7.6	Ergebnisse des Adhäsionstests auf den verschiedenen Substraten für die Haftung von Bleidioxid.	84